KOLLOID-ZEITSCHRIFT

95. Band | April 1941 | Heft 1

Der Vorstand der **Kolloid-Gesellschaft** ladet die Mitglieder sowie alle Freunde und Interessenten der Kolloidwissenschaft ein zu einer

Arbeitstagung in Dresden am 20./21. Juni 1941

(XIII. Versammlung der Kolloid-Gesellschaft)

Thema:

Struktur kolloider Systeme

Vorläufige Liste der Vorträge

1. Beischer-Berlin-Dahlem: Neuere Methoden zur Erforschung der Struktur kolloider Systeme.
2. W. J. Schmidt-Gießen: Polarisationsoptische Methoden zur Strukturuntersuchung.
3a. Stuart-Dresden: Molekulare Struktur von Flüssigkeiten.
3b. Stuart-Dresden: Bestimmung der Größe, Form und Anisotropie von submikroskopischen Teilchen mit Hilfe der künstlichen Doppelbrechung und der inneren Reibung.
4. Manegold-Dresden: Systematik der Gelstrukturen.

---

5. Fricke-Stuttgart: Über die Feinstrukturen von Festkörpern mit Bauelementen kolloider Größe und deren physikalische und chemische Eigenschaften.
6. Hüttig-Prag: Struktur von Sinterkörpern. (20 Min.)
7. Simon-Dresden: Über Struktur (Leerstellen) und Stabilität von γ-Eisenoxyden. (20 Min.)
8. Stauff-Frankfurt a. M.: Struktur von Seifensolen.
9. Wöhlisch-Würzburg: Morphologie und Mechanik der Muskelfaser.
10. Küntzel-Darmstadt: Struktur der Kollagenfaser.
11. Elöd-Karlsruhe: Struktur der Wollfaser.
12. Kratky-Berlin-Dahlem: Struktur von Zellulose in ihren verschiedenen Zuständen.
13. Hermans-Ginneken: Über Deformations- und Quellungsmechanismus der Zellulosegele (vorläufiger Titel).
14. F. H. Müller-Leipzig: Über Ordnungszustände in Filz- und Netzstrukturen, erzeugt durch mechanische Deformation, besonders beim Polystyrol.

Filmvorführungen von Stuart-Dresden, Rummel-Siemensstadt, Wo. Ostwald-Leipzig u. a.

Anmeldungen zur Teilnahme, sowie Kurzmitteilungen, ausschließlich zum Thema, von höchstens 10 Minuten Dauer, desgleichen Anmeldungen zur Diskussion bitte dem Schriftführer,

Dozent Dr. H. Erbring, Leipzig C 1, Linnéstr. 2

mitzuteilen.

Aus dem van t'Hoff-Laboratorium der Rijksuniversiteit Utrecht (Holland).

Über das Goldsol.*)

II. Kettenbildung im elektrischen Wechselstromfelde.

Von H. R. Kruyt und J. G. Vogel (Utrecht, Holland).

(Eingegangen am 12. Februar 1941)

I. Vorversuche.

A. Die Störungen bei Leitfähigkeitsmessungen.

Unter Ketteneffekt hat man eine Störung zu verstehen, die während der Leitfähigkeitsbestimmungen bei vielen Goldsolen auftritt und aus einer unregelmäßigen, auffallend großen Widerstandsverringerung besteht, welche sich während der Wechselstromspannung an der Meßzelle ereignet.

Nähere Einzelheiten erhellen deutlich aus der Tabelle I.

Tabelle I. Widerstandsmessungen an einem heterodispersen Sol 28 C.

Messung	Zeit	Widerstand Ohm	Einzelheiten
I	vor Zerstäuben	142	verdünnte HCl 0,58 m mol/l
II	nach Zerstäuben	231	rohes Sol
a	1 Tag später	250	dekantiertes Sol ($K = 139 \cdot 10^{-6}\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$)
b	15 Minuten nach a	245	von a an dauernder Stromdurchgang
	20 Minuten nach a	187	von a an dauernder Stromdurchgang
c	30 Minuten nach a	102	von a an dauernder Stromdurchgang
g	32 Minuten nach a	200	von a an dauernder Stromdurchgang
h	35 Minuten nach a	75	von a an dauernder Stromdurchgang
	40 Minuten nach a	53	von a an dauernder Stromdurchgang
	50 Minuten nach a	43	von a an dauernder Stromdurchgang
d	3 Stunden nach a	24,2	nach Messung Strom ausgeschaltet
e	2 Tage nach a	18,5	Strom nur während Messung
f	3 Tage nach a	17,9	
g′	1,15 Stunden nach f	241	von f an bleibender Stromdurchgang
	1,45 Stunden nach f	241	von f an bleibender Stromdurchgang
h′	1,46 Stunden nach f	17,3	von f an bleibender Stromdurchgang
	5 Stunden nach f	240	⎫ Widerstand
		15,0	⎬ springt über Zwischenwerten hin und her
		usw.	⎭
j	3 Wochen nach a	9,2	

Wir erkennen an dem Beispiele von Sol 28C, wie während des Stromdurchganges der ursprüngliche Widerstand (a) zu sinken beginnt, erst langsam (b), hierauf schneller (c). Wenn man den Strom unterbricht (d), hält die Abnahme meist noch einige Zeit an (e), doch scheint sie mit der Zeit zum Stillstande zu kommen (f). Man kann jedoch auch den Vorgang unter Stromeinfluß bis unter $^1/_{25}$ des Anfangswiderstandes fortsetzen (j). Oft erreicht man schon von vornherein ein Gebiet, wo der Widerstand unerwartet auf einen höheren Wert zurückspringt (g′), um neuerlich langsam oder sprunghaft zu sinken (h′).

Bei Betrachtung der Sole 28D und 17C mit einer anderen Vorgeschichte beobachtet man übereinstimmende Erscheinungen, die mit denselben Buchstaben bezeichnet sind wie oben (eventuell mit einem Apostroph; Tabelle II und III).

Es ist klar, daß Leitfähigkeitsbestimmungen bei Solen, die sich derartig verhalten, als Messung ohne Bedeutung sind. Will man brauchbare Ergebnisse erhalten, dann wird — möglichst mit Hilfe einer Erklärung — nach Mitteln gesucht werden müssen, die derartige Instabilitätserscheinungen hintanhalten.

Vor allem der fast augenblickliche Rückfall des Widerstandes (Tabelle I: g und h; g′ und h′) erweckt den Eindruck, als ob in Goldsolen Gebiete von größerer Leitfähigkeit vorkommen, die entweder plötzlich verschwinden oder in Form einer Strömung durch die Zelle hinziehen. Wir

*) Vorige Mitteilung: Kolloid-Beih. **52**, 87 (1940), hier weiterhin zitiert als Mitteilung I.

Tabelle II. Widerstandsmessungen an einem feindispersen Sol 28 D.

Messung	Zeit	Widerstand Ohm	Einzelheiten
I	vor Zerstäuben	142	verdünnte HCl 0,58 m mol/l
II	nach Zerstäuben	231	rohes Sol
a	1 Monat später	207	nach $1^1/_2$ Stunde Zentrifugierung ($K = 169 \cdot 10^{-6} \cdot \Omega^{-1}\ cm^{-1}$)
b	30 Minuten nach a	203	von a an bleibender Strom ohne Nebenschluß
c, d	45 Minuten nach a	139	nach Messung Strom ausgeschaltet
e	2 Stunden nach a	107	Strom nur während Messung
f	1 Tag nach a	68	Strom nur während Messung
f′	30 Minuten nach f	68	Strom nur während Messung
a_2	1,15 Stunden nach f	206	Zelle ausgeleert; gefüllt mit demselben Sol f′
a_2'	4 Stunden nach f	206	
p	4,45 Stunden nach f	206	von a_2' an Strom; 1 Akku; Nebenschl. 20 Ohm
q	5,30 Stunden nach f	205	von a_2' an Strom; 1 Akku; ohne Nebenschl.
r	5,50 Stunden nach f	186	von a_2' an Strom; 2 Akku; ohne Nebenschl.
	6 Stunden nach f	178	von a_2' an Strom; 2 Akku; ohne Nebenschl.
e_2	6,10 Stunden nach f	176	Strom nur während Messung
a_3	6,30 Stunden nach f	206	Zelle ausgeleert; gefüllt mit erstem Sol a
a_3'	2 Tage nach a	206	
b_3	5 Minuten nach a_3'	204	von a_3' an dauernder Strom ohne Nebenschl.
e_3	30 Minuten nach a_3'	148	von a_3' an dauernder Strom ohne Nebenschl.
		usw.	

Tabelle III. Widerstandsmessungen an gereinigtem Sol 17 C.

Messung	Zeit	Widerstand Ohm	Einzelheiten
I	vor Zerstäuben	128	verdünnte HCl 0,64 m mol/l
II	nach Zerstäuben	~300	rohes Sol
a	1 Woche später	2080	nach 7 Stunden Elektrodialyse ($K = 16{,}7 \cdot 10^{-6} \cdot \Omega^{-1}\ cm^{-1}$)
a′	5 Minuten nach a	2090	von hier an dauernder Strom, Nebenschl. 100 Ω
p	10 Minuten nach a	2070	nach Messung Strom ausgeschaltet
	15 Minuten nach a	2080	Strom nur während Messung
a_2	25 Minuten nach a	2090	von hier an dauernder Strom ohne Nebenschl.
c, d	35 Minuten nach a	1000	nach Messung Strom ausgeschaltet
f	1,20 Stunden nach a	1000	von hier an dauernder Strom ohne Nebenschl.
c	1,25 Stunden nach a	810	

haben hier anscheinend mit einer gleichartigen Störung zu tun gehabt, wie sie Pauli und Russer nebenbei erwähnen und von der sie annehmen, daß sie auf einer Art Kettenbildung der kolloiden Teilchen beruht[1]).

Zur genaueren Untersuchung des Phänomens setzten wir uns das folgende Arbeitsprogramm:

1. nachzuforschen, ob die Annahme einer „Kettenbildung" wirklich notwendig ist;

2. eine genaue Analyse des Effekts unter dem Ultramikroskop;

3. Ausbreitung der Untersuchung auf andere Sole und Vergleichen mit der von Muth entdeckten Perlschnurbildung in Milch[2]);

4. Ausforschung von Mitteln zur Verhinderung der Störung bei Leitfähigkeitsbestimmungen.

Im Hinblick darauf, daß wir in letztgenannter Beziehung in sehr einfacher Weise Erfolg hatten, behandeln wir dies an erster Stelle.

B. Die Bekämpfung des Phänomens.

erwies sich durchführbar durch Schwächung der Wechselspannung, unter der die Leitfähigkeitszelle stand.

[1]) Pauli und Russer, Kolloid-Z. **58**, 25 (1932); Pauli, Russer und Brunner, Kolloid-Z. **72**, 27 (1934).

[2]) Muth, Kolloid-Z. **41**, 97 (1927).

Bei Verwendung eines Induktoriums als Stromquelle war es z. B. ausreichend, die Sekundärwindungen mit einem Widerstande von 100 oder 20 Ohm kurzzuschließen, wodurch der Strom in beiden Zweigen der Wheatstone'schen Brücke stark herabgesetzt wurde. Auf Grund der Rechnung mußte die an die Zelle angelegte Wechselspannung so auf $^1/_{10}$ bis $^1/_{4000}$ des ursprünglichen Wertes reduziert sein, je nach dem untersuchten Sol. Die verwendete Schaltung, die es möglich machte, nach Belieben den Effekt hervorzurufen oder hintanzuhalten, ist in der Fig. 1 angegeben[3]).

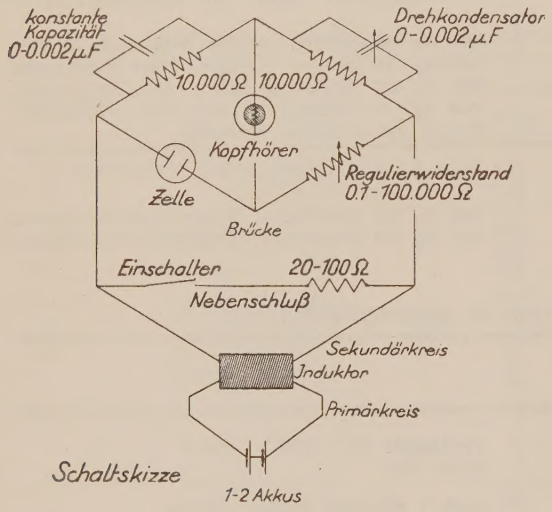


Fig. 1. Schaltschema.

In dieser Weise wurden auch die vorangehenden Sole 28D und 17C untersucht. Bei Ausschaltung des Nebenschlusses, der das Induktorium kurzschloß, traten wieder genau dieselben Erscheinungen a—f auf wie bei Sol 28C (vergleiche die Tabellen I—III, Seite 2 u. 3ff). Hingegen blieben bei Einschaltung die Werte des Widerstandes (Tabelle II: a_2' und Tabelle III: a') praktisch unverändert (siehe p), und zwar in dem Maße vollkommener, in welchem der Nebenschlußwiderstand kleiner war (Tabelle II: p), das heißt die Spannung des Induktoriums war niedriger[4]).

Als ein anderes Mittel zur Vermeidung von Störungen bei Leitfähigkeitsbestimmungen erwies sich die Verwendung einer Meßzelle mit größerem Elektrodenabstande, z. B. derjenigen von Arrhenius mit verstellbaren Elektroden[5]).

In dieser Zelle trat bei demselben Sol 28D praktisch keine Leitfähigkeit bei einem Plattenabstande von 12 mm auf, wohl aber, wenn wir den Abstand bis auf 2 mm verringerten. Bei den meisten unserer Bestimmungen verwendeten wir lieber die bequemer zu bediende Meßzelle von Janssen[6]) mit einem Elektrodenabstande von 2 bis 3 mm.

C. Tatsachen, welche die Kettenbildungshypothese rechtfertigen.

a) Die Meßmethode war frei von Fehlern, denn bei Auswechselung aller Instrumente der Aufstellung (Zelle, Widerstandsbank usw.) blieb der Effekt unverändert vorhanden.

Weiter wurden Blanko-Versuche mit KCl 1 m Mol/l, $K = 150 \cdot 10^{-6}\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$ vorgenommen (das ist die mittlere Leitfähigkeit der verwendeten, undialysierten Sole, Tabelle I und II. Seite 2 u. 3ff); sowie auch mit doppelt destilliertem H_2O mit $K = 1{,}3 \cdot 10^{-6}\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$ (das heißt ungefähr $^1/_{10}$ der Leitfähigkeit des dialysierten Zerstäubungssols, Tabelle III, Seite 3). In beiden Fällen bemerkten wir keine Spur einer Inkonstanz bei den Widerstandsbestimmungen. Der Effekt mußte also wohl den Goldsolen selbst zugeschrieben werden.

b) Peptisator-Desorption während der Widerstandsmessungen erklärt den Effekt nicht. Im Hinblick auf die früher festgestellte große Veränderlichkeit des Adsorptionsgleichgewichtes der Goldsole (Mitt. I, Seite 103) könnte man geneigt sein, die Widerstandsabnahme einer teilweisen Abgabe der von den Teilchen adsorbierten Elektrolytmengen zuzuschreiben. Beim Nachrechnen ergab sich allerdings die Unhaltbarkeit dieser Erklärung: bei Sol 28C z. B. war der Widerstand nach Ablauf des Versuches bis auf

[3]) Die Brücke ist in der Zeichnung nur schematisch wiedergegeben; tatsächlich verwendeten wir nicht die alte Aufstellung von Wheatstone, sondern die Brücke von Giebe, die „dreidimensional" nach drei gegenseitig senkrechten Achsen aufgestellt ist, so daß die Wechselströme in den verschiedenen Teilen einander nicht beeinflussen können. [Siehe W. Janssen, Dissertation (Utrecht 1933), 63.]

[4]) Manchmal blieb der Effekt bei normaler Sekundärspannung des Induktoriums aus, wenn es mit einem Akku in der Primärkette betrieben wurde (Tab. II, bei q), aber es war dann umgekehrt künstlich hervorzurufen, indem man die Sekundärspannung mit zwei Akkus in der Primärkette hinauftrieb. (Siehe r.)

[5]) Wo. Ostwald-Luther, Physiko-chemische Messungen (Leipzig 1925), IV, 509.

[6]) W. Janssen, Dissertation (Utrecht 1933), 66. Diese Zelle hatten wir an der Oberseite mit einem Hahn ausgestattet, während an der Unterseite eine nicht zu enge Jenaer Kapillare angeschmolzen war, die als Hebel wirkte. So konnte die Zelle, ohne den Thermostat zu verlassen, entleert und durch Ansaugen gespült und gefüllt werden.

$^1/_{25}$ des Wertes am Beginn der Messung gesunken (vgl. j und a in Tabelle I, Seite 2); der Endwert j ist jedoch zugleich $^1/_{15}$ des Widerstandes I, den die HCl-Lösung besaß, bevor das Gold darin zerstäubt wurde. Das würde also bedeuten, daß da während der Leitfähigkeitsbestimmung 14mal soviel Elektrolyt frei gekommen war als die Menge ausmachte, in der zerstäubt wurde.

Eine derartige Zunahme von ionisierbarem Elektrolyt, der während der Zerstäubung entstanden und adsorbiert sein müßte, ist durch kein einziges System chemischer Reaktionen verständlich zu machen. Die wahrscheinlich entstandenen Verbindungen H[AuOHCl] und $HAuCl_2$ können maximal nur 1 bzw. $^1/_2$ der ursprünglichen molaren HCl-Konzentration erreichen und sind dabei noch in beträchtlich geringerem Maße ionisiert. Dies bringt die Unzulänglichkeit der Desorptionshypothese deutlich ans Licht.

Auch eine experimentelle Tatsache deutete nach derselben Richtung. Wenn wir nämlich Sol 28D mit gesunkenem Widerstand (Tabelle II: f') vorübergehend aus der Zelle laufen ließen und unmittelbar darauf wieder aufsogen[7]), sprang der Widerstand in einem Schlage zurück auf den hohen Anfangswert [vgl. f', a_2 und a; daß das ursprüngliche Sol außerhalb der Zelle inzwischen seinen Widerstand nicht geändert hatte, erhellte aus e_2, a_3 und a[8])].

Eine Erklärung, bei welcher plötzliche Adsorption des ganzen, erst sehr allmählich freigelassenen Elektrolyten angenommen werden müßte, erscheint hier wohl sehr gezwungen.

Hingegen machten sowohl die beträchtliche Leitfähigkeitsvergrößerung als auch der letzte Versuch die Kettenbildungshypothese sehr wahrscheinlich. Metallische Leitung von Ketten der Goldteilchen könnte den Widerstand eines Sols leicht auf $^1/_{25}$ herabsetzen; die genaue Wiederherstellung des Ausgangswiderstandes bedeutet dann einfach, daß dabei alle diese Ketten radikal vernichtet werden.

In anderen Hinsichten jedoch kamen wir zu mehr oder weniger von Pauli und Russer abweichenden Schlußfolgerungen. Diese Forscher meinen nämlich, daß der Ketteneffekt nur bei Solen von hoher Konzentration auftritt oder bei solchen, in denen gröbere Flocken schweben[9]).

Das Phänomen tritt jedoch nach unseren Experimenten ebensogut bei sorgfältig abzentrifugierten Solen auf, deren Teilchen kleiner als 20 mμ sind (z. B. beim $1^1/_2$ Stunden zentrifugierten Sol 28D, Seite 3). Diese Sole waren bei Verdünnung völlig klar rot und konnten keine Polyonen oder Flocken enthalten.

Ferner rechnet die Auffassung, wonach der Effekt nur bei höheren Solkonzentrationen aufträte, nicht genug mit dem Potentialgefälle als mitbestimmendem Faktor. Man erinnere sich an die Versuche mit Anlegung einer höheren Wechselspannung und vermindertem Elektrodenabstand (Seite 4). In der Zelle von Janssen mit einem mittleren Plattenabstand von 2,5 mm und der (nicht gemessenen) sekundären Induktoriumspannung, verursacht durch 2 Akkus, trat der Ketteneffekt bei Solkonzentrationen über 0,07 Proz. Gold stets auf, während Pauli, Russer und Brunner viel höher konzentrierte Sole, beginnend bei 0,25 Proz., erwähnen[10]).

II. Ultramikroskopische Beobachtung des Ketteneffektes.

A. Analogie mit der Perlschnurbildung.

Im Jahre 1927 beschrieb Muth[11]), wie die Fettkügelchen von (mit Wasser 10mal verdünnter) Milch sich unter dem Einfluße hochfrequenter Wechselfelder zu perlschnurartigen Ketten aneinanderlegen, welche nach den Kraftlinien ausgerichtet sind.

Das Phänomen, das wir kurz Perschnurbildung nennen werden, ist offenbar völlig reversibel: unmittelbar nach dem Aufhören der Wechselspannung zerfallen die Ketten infolge der Brown'schen Bewegung allmählich wieder und nach kurzer Zeit ist das ungeordnete Durcheinanderbewegen der losen Fettkügelchen der verdünnten Milch völlig wiederhergestellt.

Dieses Verhalten, das Muth auch bei künstlich hergestellten Emulsionen (z. B. von Petroleum in Wasser) feststellte, erklärte innerhalb bestimmter Grenzen die charakteristischen Eigenschaften des Ketteneffektes, wie sie bei den Leitfähigkeitsmessungen in Erscheinung traten.

[7]) Die Sole passierten hierbei keinen Hahn und kamen, von den Jenaer Stöpselflaschen an, nur mit Jenaer Glas und den Platinelektroden in Berührung, welch letztere zur Vermeidung von Elektrolytabgabe nicht platiniert waren.

[8]) Dasselbe Phänomen konnte kurzerhand erlangt werden, indem man in der Zelle von Arrhenius (siehe S. 4) die obere, verstellbare Elektrode ein wenig auf und ab bewegte und wieder auf den ursprünglichen, bezeichneten Abstand zurückbrachte.

[9]) Pauli und Russer, Kolloid-Z. **58**, 25 (1932).

[10]) Pauli, Russer und Brunner, Kolloid-Z. **72**, 27 (1934).

[11]) Muth, Kolloid-Z. **41**, 97 (1927).

Es erschien uns daher möglich, daß der Kettenеffekt, wenn schon nicht mikroskopisch, so doch ultramikroskopisch beobachtetet sein könnte, während da visuell vielleicht eine große Übereinstimmung mit dem Phänomen von Muth nachzuweisen sein würde.

B. Anordnung der Versuche.

Wir untersuchten das Verhalten der Sole mit Hilfe der ultramikroskopischen Ausrüstung von Zeiss mit Kardioidkondensor und Quarzkammer[12]). Hierbei verwendeten wir meist die Zeiss-Objektive A oder C zusammen mit Okular 15, die 120- bzw. 300fache Vergrößerung leisteten. Ein einziges Mal nahmen wir auch eine 1500fache Vergrößerung, die wir mit dem „Spezialobjektiv 3 mm" und dem „Kompensationsokular 18" erreichten.

Für die Stromzufuhr zum Solpräparat mußte eine besondere Kammerfassung konstruiert werden, ähnlich derjenigen, die Blüh zu seiner Erforschung des Phänomens von Cotton und Mouton anwandte[13]). Zur Vermeidung von Kurzschluß war es nötig, die Kammerfassung und den Druckring des Deckglases aus Ebonit herzustellen, wobei sich der Messinggrundring von unten gegen die Ebonitfassung als unentbehrlich herausstellte[14]).

Als Elektroden verwendeten wir anfangs Jenaer Deckgläschen, die in der von Blüh angegebenen Weise versilbert waren.

Nachteile dieser Anordnung waren jedoch:

1. das zeitraubende Versilbern (auch wenn man einen Vorrat von einigen Deckgläschen gleichzeitig herstellt);

2. daß das bei Stromdurchgang aus HCl entwikkelte Cl_2 in der Nachbarschaft der Elektroden AgCl-Niederschlag verursacht, wodurch das Präparat verdorben wird.

Auch das 1 μ dicke, von den Zahnärzten viel verwendete Blattgold entsprach als Elektrodenmaterial nicht auf die Dauer. Schwierigkeiten damit sind:

1. daß es bei der Vorbehandlung (entfetten u. dgl.) sehr leicht einreißt;

2. daß das entwickelte Cl_2 an den Elektroden $HAuCl_4$-Bildung verursacht, welcher Elektrolyt stark flockend wirkt.

Schließlich entsprach als Elektrodenmaterial noch am besten: bis ungefähr 15 zu 20 μ ausgewalztes Blattplatin, da sich ergab, daß Platin von Cl_2 viel minder stark angegriffen wurde als Au. Allerdings wurde dadurch die Kammerhöhe dreimal so groß (von 6 μ bei Blüh auf $\sim$20 μ bei uns), infolge wovon etwas mehr Flüssigkeitsströmung auftrat, während ferner die Jenaer Deckgläschen leicht brachen, wenn sie nicht genau in der Mitte über den Elektroden angedrückt wurden[15]). Das schnellere Verdampfen der Flüssigkeit bei größerer Kammerhöhe jedoch wurde durch Abdichten des Randes mit einer Vaseline-Paraffin-Mischung verhindert, die vorher einigemale mit doppelt destilliertem Wasser ausgekocht war, um eventuelle Spuren von Elektrolyt zu entfernen. Der Elektrodenabstand betrug bei unseren Experimenten 0,5—2 mm, die Elektrodenbreite 2—5 mm.

Wechselstrom wurde entnommen:

a) einem kleinen Rhumkorff-Induktorium (auf 500—700 Hertz eingestellt). Derartige Induktorien liefern eine stark unsymmetrische Potential-Zeit-Kurve[16]). Experimentell hat dies zur Folge, daß die untersuchten Mizellen sich einseitig nach der einen Elektrode in Bewegung setzen, genau so als ob sie unter dem Einfluß einer gleichgerichteten Spannung stünden. Bewegung in entgegengesetzter Richtung fand namentlich beim Kommutieren der Sekundärspannung statt;

---

[12]) Carl Zeiss, Jena, Ultramikroskopie und Dunkelfeldbeleuchtung, Heft 7 (1911).

[13]) Blüh, Kolloid-Z. **37**, 267 (1925); Ann. Physik (4) **78**, 177 (1925).

[14]) Der anfänglich verwendete Ebonitunterstützungsrand für die Kammer wies nämlich bei der zulässigen Maximaldicke von 1 mm unzureichende Festigkeit auf. Bei dem starken Andrücken des Deckglases bog er sich durch und bröckelte ab, was den Bruch der kostbaren Quarzkammer verursachte.

[15]) Im Hinblick auf die andauernden hohen Bruchkosten würde es die Brauchbarkeit von Quarzkuvet und Kardioidkondensator für kolloidchemische Forschungen beträchtlich erhöhen, falls die Firma Zeiss versuchte, das Problem der Einführung von höchstens 5 mm breiten Blattplatinelektroden (sowie auch von der obengenannten isolierenden Kammerfassung) endgültig zu lösen. Es gibt wohl ein Quarzdeckglas mit zwei kleinen Löchern, durch welche Platindraht geführt werden könnte, aber mit diesem ist es unmöglich:

a) dem Präparat mit dem Objektiv genügend nahe zu kommen;

b) den Abstand und die Breite der Elektroden zu variieren.

Durch Ausschleifen von zwei diametral gelegenen Schlitzen im Quarzkammerrand oder vielleicht besser durch Anbringen von zwei langgestreckten Öffnungen im Deckglas erscheint es uns sehr gut möglich, ausreichende Bewegungsfreiheit mit geringer Bruchgefahr zu kombinieren.

[16]) Wohl muß theoretisch stets das Potential in der einen Richtung, integriert über eine Periode, gleich dem in entgegengesetzter Richtung sein, integriert über dieselbe Periode (also gleiche Oberflächen über und unter der Abszissenachse in der Potential-Zeit-Darstellung). Im übrigen jedoch kann die Potentialverteilung über eine Periode sehr willkürlich sein, obwohl im großen und ganzen hinauslaufend auf eine sehr hohe Potentialspitze von kurzer Dauer in der einen Richtung, gefolgt durch ein kleines, langsam abnehmendes Potential im entgegengesetzten Sinne.

b) das Lichtnetz (50 Hertz), heruntertransformiert auf eine Wechselspannung von 3 oder 10 Volt;

c) ein Umformer (500 Hertz).

Die durch b und c gelieferten Ströme dürfen als für unseren Zweck ausreichend symmetrisch betrachtet werden.

d) Ein Radiosender und Verstärker, in großen Zügen gleich dem, welchen Janssen bei seinen Leitfähigkeitsbestimmungen anwandte[17]).

Die Meßbrücke wurde eliminiert und der Sender direkt mit dem Verstärker verbunden, der mit zwei geeigneten Lampen und einer Schaltung ausgestattet war, so daß man nach Wunsch Ein- oder Zweilampenverstärkung anwenden konnte. An Stelle des Telephons, das bei Janssen in den Plattenstromkreis der zweiten Lampe aufgenommen war, mußte bei uns ein Drosselspulensieb folgen, das aus Drosselspule und Kondensator bestand. Hierdurch wurde störender Gleichstrom von der letzten Lampe abgesiebt und ausschließlich die Wechselspannung übrig gelassen. In der Fig. 2 gibt der Teil links von der Linie AB die sehr einfache Ansicht wieder.

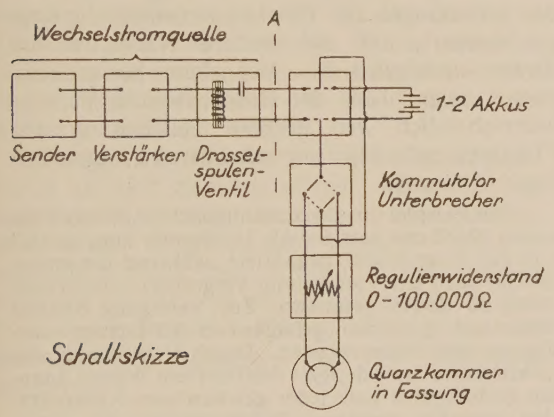


Fig. 2

Die Potentialverteilung war viel regelmäßiger als im Falle a, obwohl sie sich bei Nachprüfung auch nicht als vollkommen symmetrisch erwies. Dennoch verwendeten wir diesen Radiosender für die meisten unserer Experimente, da er den Vorzug hatte, daß praktisch jede Frequenz (von ungefähr 20 Hertz an bis zur Hochfrequenz) damit angeregt werden konnte, so daß der Einfluß der Frequenz auf Ketteneffekt und Perlschnurbildung über ein weites Gebiet verfolgt werden konnte.

[17]) L. W. Janssen, Dissertation (Utrecht 1933), 60, 65.

Wir betrachteten den Wechselstrom als einen genügend symmetrischen, sobald die negative Gitterspannung der Lampen so eingestellt war, daß die einseitige Weiterbewegung der Ultramikronen nach einer der Elektroden aufhörte und die Teilchen nach dem Einschalten auf ihren Plätzen blieben.

Spannung der Wechselströme. Durch Einschaltung von Widerständen von 1 bis 100000 Ohm in den Nebenschluß wurde die an die Elektroden angelegte Spannung bei jedem Versuche von 0 bis maximal ungefähr 250 Volt gesteigert.

Die Schaltung zwischen Wechselstromquelle und Quarzkuvet war die in der Fig. 2 angegebene. An Stelle des gezeichneten Senders, Verstärkers und Siebes konnte links von der Linie AB auch jede andere der genannten Stromquellen angeschlossen werden.

Kontrolle mit Gleichstrom. Vor dem Beginne jeder Beobachtung wurde das Vorhandensein guten Kontaktes kontrolliert, indem wir für einzelne Sekunden die Gleichstromspannung von 4 Volt anlegten, wodurch die Ultramikronen in einseitige Bewegung versetzt wurden. Da diese Bewegung beim Kommutieren sofort eine umgekehrte wird, ist Verwechslung mit Flüssigkeitsströmungen ausgeschlossen.

Die Beleuchtung fand mittels einer selbst regelnden Bogenlampe mit Linse statt, die ein Parallelbündel zustande brachte.

Die Wärmestrahlen wurden durch Zwischenschaltung einer Küvette mit Wasser eliminiert.

C. Beschreibung des ultramikrospischen Bildes.

a) Die Erscheinungen bei ultramikronischen Solen.

Wir unterscheiden hier deutlich zwei Stadien:

1. baumförmige Absetzung an den Elektroden,
2. Brückenschließung.

1. Stadium (siehe Fig. 3).

An Stellen größerer Stromdichte (Elektrodenecken h, spitzige Unebenheiten p am Elektrodenrande) setzen die Ultramikronen sich als eine Kette k ab, die sich nach dem Erreichen einiger Länge schnell baumförmig verzweigt (t).

Die Flüssigkeitsströmungen, welche, wie aus den Wirbeln w der Ultramikronen deutlich hervorging, erst ausschließlich an den Elektrodenspitzen auftraten, verlagern sich nun nach den Enden der Ketten und werden dort in dem Maße immer stärker, in welchem die Zweige weiter

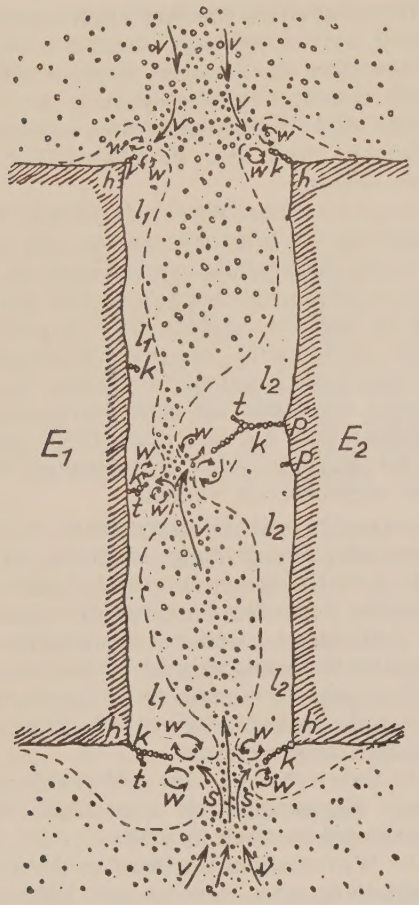


Fig. 3

nach der gegenüberliegenden Elektrode hinwachsen (s). In Analogie mit einer Erscheinung der Elektrostatik wollen wir im weiteren kurz von „Saugwirkung" der Kettenspitzen sprechen.

Herumwirbelnde Teilchen hängen sich fest an die Enden, werden aber auch oft — wie auch ganze Kettenstücke — von den Flüssigkeitsströmungen wieder losgerissen.

Infolge der Unruhe in der Flüssigkeit zwischen den Elektroden entstehen da mit der Zeit dicht an den Elektrodenrändern zwei leere Strecken l_1 und l_2, innerhalb welcher keine frei beweglichen Teilchen mehr auftreten. Nur die fest haftenden „Bäumchen" bleiben hier anwesend. Dieses „Teilchenvakuum" breitet sich von den Elektroden ausgehend stets mehr nach der Mitte zu aus; wenn beide Gebiete l_1 und l_2 einander berühren, sind alle Teilchen aus dem Raume zwischen den Elektroden hinausgeschleudert. Einzelne, genau gegen die Enden der Ketten gerichtete Flüssigkeitsströmungen sorgen noch für die Zufuhr neuer Ultramikronen, die aus Gebieten seitlich von den Elektroden kommen. Mit der Zeit entsteht hier ein Gleichgewicht zwischen den beiden Einflüssen der Strömungen: Zufuhr neuer Teilchen und Kettenabbau infolge des Losreißens von Stücken; das Wachstum hört dann auf.

Bei Stromunterbrechung sieht man manchmal längere Kettenteile sich ablösen, wahrscheinlich infolge der Brown'schen Bewegung. Auf die Dauer zerfallen sie noch weiter in kleinere Ketten, die eine ziemlich lange Lebensdauer haben. Schließt man jedoch den Strom schnell wieder, dann bewegen sich diese Bruchstücke — durch Flüssigkeitsströmungen fortgetrieben — oft zur Gänze nach der gegenüberliegenden Elektrode, wo sie sich an hervorragenden Unebenheiten festklammern oder an den Enden der Anwüchse, die fest haften bleiben. Wiederholt tritt das Phänomen auch so gut wie irreversibel auf und bleiben einmal entstandene „Bäume" nach Stromunterbrechung stundenlang intakt.

Eine von der einen Elektrode bis zur anderen durchlaufende Kette tritt nur unter besonderen Umständen auf. Meistens sind infolge der reißenden Strömungen alle Teilchen so vollständig weggeschleudert, daß das weitere Wachstum der Zweige unmöglich ist. Vor allem bei grobdispersen Solen bleibt der Brückenschluß oft aus; wahrscheinlich weil größere Teilchen in den Flüssigkeitsstrudeln am schnellsten „wegzentrifugiert" werden.

Ein Beispiel für das ausschließliche Auftreten des ersten Stadiums war Sol 41, $^1/_2$ Stunde lang in HCl 4 m mol/l zerstäubt; dekantiert; während der ersten Woche nach der Herstellung vergröbert und beinah völlig zu Boden gesunken. Zur Reinigung dreimal dekantiert, jedesmal gefolgt von 100fachem Verdünnen und Sedimentieren. Durch Verdünnung des „Sedimentes" mit doppelt destilliertem Wasser konnten grobdisperse Sole jeder gewünschten Konzentration erhalten werden. Teilchengrößen bis gegen 500 mμ. (Der Ketteneffekt wurde $1^1/_2$ Jahre nach der Zerstäubung untersucht.)

2. Stadium: Der Brückenschluß.

Durch Zusammenwirken der folgenden günstigen Faktoren:

feiner disperse Sole,
größeres Spannungsgefälle,
größere Konzentrationen der Teilchen,
höhere Frequenzen (über 500 Hertz),
kleinere intermizellare Elektrolytkonzentrationen,

kann die Zunahme der baumförmigen Anwüchse so weit gehen, daß sie sich zu Ketten aneinanderschließen, die von der einen Elektrode bis zur anderen durchlaufen.

Dieses Schließen erfolgt meist schockartig dadurch, daß zwei einander schief gegenüber liegende Zweige sich zueinander drehen, oder durch plötzliches Ausstrekken eines winkelig ausgewachsenen Baumes zu einer einzigen langen Kette (vorteilhaftere Anordnung der Teilchen, wodurch eine größere Länge erreicht wird). Schließlich kann Kettenschluß auch infolge des Abdichtens einer noch offen gebliebenen Lücke durch lose umhertreibende Kettenstücke erfolgen.

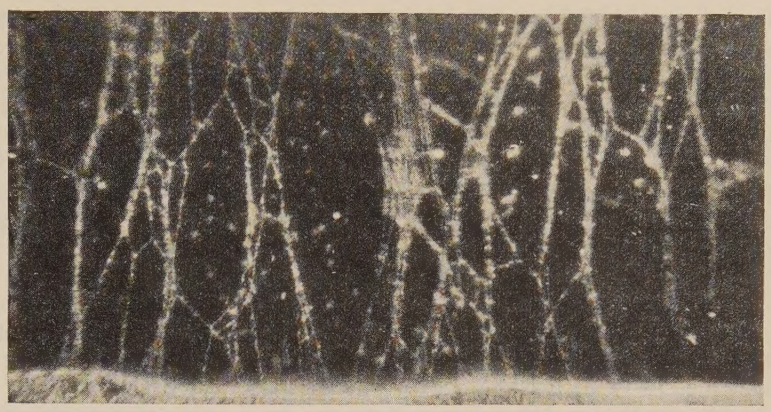


Fig. 4. Kettenbildung bei einem amikronischen Goldsol (120mal vergrößert). Oben und unten befinden sich die Elektroden, von welchen nur die untere sichtbar ist.

Dem Schließen gehen oft einige „Katastrophen" voraus: die reißend um die Kettenenden wirbelnden Flüssigkeitsströmungen sowie auch die am gleichen Platze wiederholt entstehenden Gasbläschen schleudern die beinahe geschlossenen Ketten wieder auseinander. Hierbei brechen leicht Stücke ab, die mit den Flüssigkeitsströmungen mitgeschleppt oder an den Gasblasenrändern „adsorbiert" werden. Auch mitten in einer einmal entstandenen Brücke können sich Gasbläschen entwickeln, die die Brücke dann wieder auseinander winden.

Solange die Gasbläschen klein sind, kondensieren sie sich ziemlich schnell, wenn man die angelegte Spannung vermindert oder gänzlich ausschaltet. Ergreift man letztere Vorsichtsmaßnahme nicht, dann können sie das Präparat in einem Augenblicke vernichten, indem sie beim Größerwerden und seitlichen Entweichen alle baumförmigen Bildungen von den Elektroden mitziehen.

Die hier beschriebenen Erscheinungen nahmen wir an vielen Präparaten wahr; am deutlichsten an Sol 34, das $^1/_4$ Stunde in HCl 6 m mol/l zerstäubt war; zentrifugiert; während einiger Monate Stehzeit vergröbert; Reinigung und Konzentration wie oben bei Sol 41. Die Teilchengröße war nach der Vergröberung, wie aus der Fallgeschwindigkeit erhellte, größer als 100 mμ.

b) Die Erscheinungen bei amikronischen Solen weichen von der vorangehenden Beschreibung nur in einer Hinsicht ab:

Die amikronischen Bausteine der hier viel feineren baumförmigen Auswüchse an den Elektroden sind selbst nicht sichtbar. Wohl stellt man einen Helligkeitsunterschied zwischen den sich von den Elektroden ausbreitenden teilchenarmen Gebieten und den nach den Elektroden- und Kettenspitzen strömenden konzentrierten Solteilen fest. Im übrigen laufen die Erscheinungen in einem Wechselfelde entsprechend den oben beschriebenen zwei Stadien bei ultramikronischen Solen ab.

Untersucht wurde unter mehreren Sol 21, zerstäubt in 0,6 m Mol/1 HCl; zentrifugiert; Elektrolyt nicht entfernt; Goldkonzentration 0,2 Proz.; Teilchen kleiner als 20 mμ; Wechselstromfrequenz 700 Hertz. (Der Ketteneffekt wurde 2 Jahre nach der Herstellung erforscht.)

Die Mikrophotographie (Fig. 4) gibt den Endzustand wieder nach dem Ausschalten der Wechselspannung. So gut wie die ganze Konzentration des feindispersen Sols zwischen den Elektroden ist zu den vielen Brückenschlüssen verwendet.

Der verhältnismäßig stabile (lies: irreversible) Charakter dieses Endzustandes ermöglichte ein Mikrophoto, das ungefähr eine halbstündige Belichtung erforderte. Durch Reflexion an den Platinelektroden entstand viel falsches Licht im Präparate, welcher Umstand die Aufnahme erschwerte.

Wenn man die Wechselspannung eingeschaltet läßt, ist das Bild nicht konstant; die einzelnen Ketten vereinigen sich dann wiederholt sprunghaft zu mehrfachen Bündeln, die als eigenartige Verdoppelungen an verschiedenen Stellen der Photographie deutlich zu sehen sind.

D. Erklärung der charakteristischen Leitfähigkeitsänderungen.

Von Beginn an muß festgestellt werden, daß die beobachtete Aneinanderreihung der kolloiden Goldteilchen zu Ketten und die früher festgestellte Änderung der Leitfähigkeit einander völlig decken: die Zunahme der elektrischen Leitfähig-

keit wird nämlich gleichen Schritt halten mit dem Wachstum der Ketten. Das bedeutet, daß die Leitfähigkeit der Ketten größer sein muß als die der umgebenden Flüssigkeit, wobei wir es vorläufig dahingestellt lassen, ob dies der metallischen Leitung längs den Ketten zu danken ist oder auf diese oder jene Art von der übrig bleibenden Doppelschicht der Teilchen zuwege gebracht wird. Im ersteren Falle konnte der Ketteneffekt nur bei Metallsolen auftreten, im letzteren Falle bei jedem beliebigen Sole.

Ferner ist die typische, sprunghafte Ab- und Zunahme der Leitfähigkeit nach längerem Stromdurchgange (Seite 3) erschöpfend begründet mit dem oben erwähnten Abbrechen und wieder Anklammern von großen Kettenstücken (Seite 9); während das Verschwinden des Effekts beim Bewegen einer Elektrode oder nach dem Ausleeren und von neuem Füllen der Meßzelle (Seite 5) natürlich der gänzlichen Vernichtung der Ketten zuzuschreiben ist.

Auf diese Weise erklären die unter dem Ultramikroskope beobachteten Erscheinungen zur Genüge die charakteristischen Störungen bei den Leitfähigkeitsbestimmungen. Mit Hilfe der hierauffolgenden Experimente wollen wir nun noch nähere Einzelheiten zu erlangen trachten bezüglich:

1. der Art der elektrischen Leitfähigkeit längs den Ketten und
2. des Mechanismus des Kettenwachstums.

III. Ausbreitung der Untersuchung.

A. Beeinflussung des Ketteneffekts.

Abänderung der Umstände, unter denen ein Phänomen stattfindet, kann oft zu besserem Verständnis desselben führen. Deshalb verfolgten wir:

a) Den Einfluß teilweiser Ausflockung.

Hiermit ist nicht die Adsorption der Ultramikronen an den Glaswänden gemeint (infolge deren ihre Brown'sche Bewegung aufhört), die stets bei längerer Anwesenheit des Sols in der Kammer auftritt. Um ein richtiges Bild des Ketteneffektes zu erlangen, muß man deshalb die Präparate nie zu lange Zeit nach der Füllung der Kammer beobachten.

Hingegen ist das andere Aussehen gemeint, das die Kettenbildung gewinnt, wenn das Sol schon vor dem Anlegen des Wechselfeldes teilweise ausgeflockt erschien[18]). In diesem Falle weist das Präparat — auch bei amikronischen Solen — Flecken voll geknickter oder gekrümmter, manchmal verzweigter, kleiner Schlieren auf. Sowie man das Feld anlegt, richten diese sich nach den Kraftlinien; durch die Flüssigkeitsströmungen vom Glase losgelöst, klammern die gestreckten Kettenstückchen sich — wie auch noch lose, ungeflockte Teilchen — an andere Kettenstücke oder bewegen sich zu den Elektroden.

Bei Erhöhung der Spannung beginnen von den Elektroden aus auch „Bäume" zu wachsen, welche die geflockten Kettenstücke aus der Flüssigkeitsmitte in sich aufnehmen. Immer schneller verlängert sich die Brücke mit ganzen Stücken zugleich, bis sie endlich geschlossen ist.

Diese Erscheinungen wurden unter anderem bei beiden oben schon genannten Solen 21 und 34 (Seite 9) festgestellt.

b) Einfluß verschiedener Frequenzen.

Von einer niedrigsten Frequenz von ungefähr 20 Hertz an bis zu 500 bis 1000 Hertz (abhängig von der Teilchengröße) beobachteten wir das Phänomen von Cotton und Mouton[19]). Die Teilchen bewegen sich im Wechselfelde mit, wodurch ihr Bild sich zu Streifchen ausstreckt, die an den Enden — wo ihre Geschwindigkeit auf Null sinkt und wo sie daher relativ lange verweilen — stärker hervortretende Spitzen aufweisen. Ihr Aussehen erweckt so den Eindruck einer Klammer.

In dem Maße, in welchem man die Potentialdifferenz zwischen den Elektroden steigen läßt, recken diese Klammern sich zu immer längeren Streifen aus, so daß das Gesichtsfeld — anfänglich mit Ultramikronen in Brown'scher Bewegung übersättigt, gänzlich von parallelen „Regenschleiern" überdeckt wird. Doch kommen zwischen den zu Streifchen deformierten Teilchen gleichzeitig noch andere vor, die punktförmig wie gewöhnlich sind. Bei genaueren Beobachtungen und Verfolgung des Bildes eines einzelnen Teilchens mit ablaufender Zeit ergibt sich für die Amplitude (Streifenlänge) z. B.: sie ist erst groß, nimmt bis Null ab, wächst hierauf wieder zu einem Maximum, worauf sich derselbe Vorgang von neuem wiederholt.

Die Erklärung hierfür kann nur sein, daß auch das intermizelläre Milieu mit einer gewissen Amplitude hin und her variiert (Elektro-Endomose in einem Wechselfeld), daß jedoch diese Amplitude in Ab-

[18]) Wahrscheinlich infolge unzureichendem Auskochens der Kammerwände in doppelt destilliertem Wasser, wobei Elektrolytreste von der Chromsäurereinigung zurückblieben; oder infolge unzureichenden Ausglühens der Platinelektroden.

[19]) Cotton und Mouton, C. R. Acad. Sci. **133**, 1584, 1692 (1904); J. Chim. physique **4**, 365 (1906).

hängigkeit vom Glaswandabstand variiert. In der Höhe in der Kammer, wo die Amplitude derjenigen der Ultramikronen genau gleich und entgegengesetzt ist, bleiben die Teilchen scheinbar in Ruhe.

Es gibt also zwei Zonen (bei der Ober- und bei der Unterwand), wo die Amplitude der Ultramikronen Null zu sein scheint. Werden diese Teilchen durch die Brown'sche Bewegung höher oder tiefer gestoßen, dann geraten sie sofort wieder in Vibration.

Obwohl die heftig schüttelnde Bewegung —, wobei man die Teilchen, statt sich an die Elektrode zu klammern, oft von dieser zurückstoßen sieht („Tanzen" auf dem Elektrodenrand) — die Kettenbildung unmöglich günstig beeinflussen konnte, beobachteten wir doch bei niedrigerer Wechselspannung und demzufolge geringerer Amplitude einige Male baumförmiges Wachstum von beiden Elektroden aus: nämlich

1. bei der heruntertransformierten Lichtnetzspannung (50 Hertz) und

2. bei der Wechselspannung eines Umformers [500 Hertz[20])].

Um keine Behinderung durch den Effekt von Cotton und Mouton zu erleiden, führten wir unsere Experimente —, wo nicht anders angegeben — stets bei einer Frequenz von 1000 Hertz durch.

Wenn man mit dem Radiosender die Frequenz noch höher bis in das nicht mehr hörbare Gebiet steigerte (Frequenzen von 100000 Hertz), blieb der Ketteneffekt mit dem Unterschiede erhalten, daß oft anfänglich gewöhnliche, ungeordnete Flockung an den Elektroden auftrat, in welcher sich mit der Zeit einige Baumbildung abzeichnete. Bei höherer Spannung schossen plötzlich die Ketten hervor und beobachtete man die früher beschriebenen Einzelheiten [unter anderem eine starke „Saugwirkung" der Kettenenden (Seite 8)].

Im Hochfrequenzfeld wurde z. B. Sol 41 untersucht (bezüglich der Einzelheiten seiner Herstellung siehe Seite 8). Bei der fraktionierten Sedimentierung wurde die zweite Absinkung genommen mit einer Teilchengröße von ungefähr 100 mμ.

c) Einfluß des Potentialgefälles in der Flüssigkeit.

Bei verschiedenen Experimenten wurde bereits der Einfluß der Spannung erwähnt. Je höher die Voltzahl, desto stärkere Flüssigkeitsströmungen, die neue Teilchen sowohl zuführen als auch wegschleudern und schließlich auch die Ketten vernichten.

Selbstverständlich ist nicht der Spannungsunterschied entscheidend, sondern das Potentialgefälle; denn je kleiner der Elektrodenabstand ist, mit desto kleinerer Spannung können wir auskommen, um den Ketteneffekt hervorzurufen. Desto schneller entsteht da jedoch auch ein Teilchenvakuum zwischen beiden Elektroden. Um zusammenzufassen ist also für jeden Versuch — abhängig von Elektrodenabstand, Solkonzentration usw. — ein bestimmter Spannungstrajekt am günstigsten; darum erwies es sich als wünschenswert, das Potential stets allmählich von Null bis auf die Spannung hinauf zu bringen, bei welcher noch keine Gasentwickelung auftrat. Dies wurde erreicht, indem wir die Küvette im Nebenschluß zu einem Regulierwiderstand schalteten (siehe Schema Seite 7).

d) Der Einfluß der Elektrolytkonzentration in den Solen auf den Ketteneffekt ist wenig ausgesprochen: das Phänomen tritt sowohl bei elektrolytreichen, als auch bei durch Dekantieren gereinigten Solen auf (Sol 21, Seite 9; bzw. Sole 41 und 34, Seite 9). Es tritt auch bei den instabilen Solen auf, die ausschließlich in doppelt destilliertem Wasser zerstäubt wurden (Seite 13ff).

B. Vergleich des Effektes mit verwandten Erscheinungen.

Als vergleichbare Erscheinungen kommen in Betracht: die von Muth[21]) beschriebene Perlschnurbildung bei Emulsionsteilchen und die Elektrolyse von Edelmetallverbindungen mit Wechselstrom.

a) Die Perlschnurbildung der Fettkügelchen der Milch (10mal verdünnt mit doppelt destilliertem Wasser) wurde von Muth nur in Hochfrequenzfeldern von $2 \cdot 10^4$ bis $2 \cdot 10^6$ Hertz untersucht. Wir verfolgten dieselbe Erscheinung bei niedrigeren Frequenzen bis auf 20 Hertz herab.

Zwischen 20 und 50 Hertz stellten wir das Auftreten derselben Nebenerscheinung fest wie beim Ketteneffekt: nämlich die klammerförmig ausgestreckten Bildchen nach Cotton und Mouton, die sowohl an losen Teilchen als auch bei kürzeren Perlenschnurketten auftraten.

[20]) Es ist für unsere Experimente von Wichtigkeit, daß in diesen beiden Fällen ein so gut wie rein sinusförmiges Wechselfeld angelegt wurde, wobei zumindest das erste Stadium der Kettenbildung unverkennbar auftrat. Dieses Phänomen ist also wirklich die Folge des Wechselstromes selbst, nicht die einer starken Asymmetrie in den von Induktorium oder Radiosender gelieferten Strömen. Daß diese Asymmetrie oft das Entstehen der Ketten fördert, muß den gleichzeitig auftretenden hohen Potentialspitzen zugeschrieben werden [siehe unter c)].

[21]) Muth, Kolloid-Z. **41**, 97 (1927).

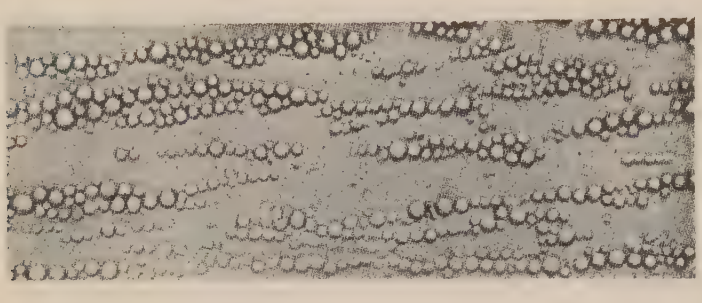


Fig. 5. Perlschnurbildung bei Milch (10mal verdünnt; 120mal vergrößert). Die Elektroden befinden sich links und rechts in einigem Abstande. [Nach einer Photographie von Prof. Ing. B. van der Burg, (Wageningen 1924).]

Ketteneffekt und Perlenschnurbildung weisen also insofern Übereinstimmung auf, als sie beide im ganzen Frequenzengebiet bis über die Hochfrequenzen hin auftreten.

Daneben bestehen hier jedoch auch in großer Anzahl wichtige Unterschiede zwischen beiden Erscheinungen:

1. Die Perlenschnüre bilden sich gleichzeitig durch die ganze Flüssigkeit, meist mit einem großen, am Glase festsitzenden Fettkügelchen als Mittelpunkt.

Ketten wachsen ausschließlich von den Elektroden aus, außer, wenn von vornherein schon ausgeflockte Stücke mitten in der Flüssigkeit vorhanden waren (Seite 9 und 10).

2. In den Perlenschnüren können —, wenn kleinere Fettkügelchen unmittelbar auf viel größere folgen — verschiedene kleinere Kügelchen quer über das Feld, knapp nebeneinander vorkommen (siehe Fig. 5).

Verzweigte Perlenschnüre sieht man jedoch nur als Übergangserscheinungen beim Verschmelzen von zwei dicht nebeneinander gelegenen Schnüren. Schnell drehen beide Zweige sich in die Feldrichtung, so daß sie nebeneinander zu liegen kommen und zu einer dickeren Perlenschnur verschmelzen.

Die Ketten der Goldteilchen verzweigen sich leicht mehrmals zu bleibenden baumförmigen Auswüchsen.

3. Mit dem vorangehenden hängt es zusammen, daß die Perlenschnüre sich sehr genau nach dem elektrischen Feld zwischen den Elektroden anordnen. Der Gesamteindruck eines Gesichtsfeldes voll Perlenschnüren zwischen zwei Elektroden ist der des Kraftlinienfeldes zwischen zwei parallelen Kondensatorplatten; an den beiden Seiten, wo die Elektroden aufhören, folgen die Perlenschnüre sehr genau der Ausbiegung der Kraftlinien.

Die baumförmigen Zusammenwüchse der Goldteilchen folgen den Kraftlinien von dem Augenblicke an nicht mehr, wo sie sich zum ersten Male verzweigen. Besser gesagt: beim Ketteneffekt wird das elektrische Feld, wie die auftretenden Nebenäste beweisen, gänzlich verändert; bei dem Perlenschnurphänomen bleibt das ursprüngliche Feld so gut wie intakt.

4. Bei den Perlenschnüren besteht offenbar nicht die geringste Neigung nach Brückenbildung von Elektrode zu Elektrode. Die Perlenschnüre können wohl eine ansehnliche Länge erreichen, doch erstrecken sie sich praktisch niemals von der einen Elektrode bis zur anderen.

5. Flüssigkeitsströmungen (Saugwirkung) und Gasblasen sieht man an den Perlenschnurenden nie auftreten. Auch dies deutet auf das Ausbleiben der eingreifenden Kraftfeldänderungen des Ketteneffekts.

6. Kleinere (oder selbst größere) Luftblasen lassen sich ohne Mühe in eine Perlenschnur einreihen und verhalten sich hierbei ganz so als ob sie Fettkügelchen wären.

7. Obwohl Perlenschnurbildung und Ketteneffekt beide nur über ein gewisses, verschwindendes Potentialgefälle zum Ausdruck kommen, ist für das erstere Phänomen im Mittel ein viel geringerer Abfall nötig als für den Ketteneffekt. Muth[22]) fand 3—10 Volt/cm, was mit unseren Erfahrungen übereinstimmte, während für Ketteneffekt 50—250 Volt/cm nötig sind.

8. Die Perlenschnurbildung ist eine völlig reversible Erscheinung; sowie man das Wechselfeld aufhören läßt, sieht man die Schnüre zerfallen (infolge der Brown'schen Bewegung) und nach einiger Zeit hat das Sol wieder vollkommen dasselbe Aussehen erlangt, das es vor der elektrischen Behandlung hatte.

Der Ketteneffekt ist dagegen nur teilweise reversibel (Seite 8, 10). Natürlich war das Zerfallen der Ketten nur bei ultramikronischen Solen überzeugend zu beobachten, bei welchen die Beugungsbildchen der einzelnen Teilchen sichtbar sind.

---

[22]) Muth, Kolloid-Z. **41**, 101 (1927).

b) Elektrolyse von Au- und Pt-Verbindungen.

Sobald die Übereinstimmung des Ketteneffektes mit der Perlenschnurbildung sich als eine ziemlich geringe herausstellte, erschien es nützlich zu verfolgen: ob da vielleicht mehr Analogie mit gewöhnlicher Elektrolyse vorhanden war, insbesondere mit der gelöster Edelmetallverbindungen.

Vorversuche mit Gleichstrom.

Erst wurde das Verhalten von $HAuCl_4$ 2 m Mol/l und H_2PtCl_6 3 proz.[23]) bei Elektrolyse mit Gleichstrom untersucht, der von einem Akku geliefert wurde. Hierbei schalteten wir soviel Widerstand vor, daß keine Gasentwicklung im Präparate auftrat (z. B. 1000—5000 Ohm). Unter dem Kardioid-Mikroskop beobachteten wir in beiden Fällen „Baumbildung" an der negativen Elektrode. Beim Kommutieren des Stromes löste sich die Goldablagerung teilweise wieder auf, während der Pt-Baum nicht merklich schwand, was zweifellos mit der größeren Widerstandskraft metallischen Platins gegenüber elektrolytisch abgeschiedenem Chlor zusammenhing (Seite 6).

Bei der Goldlösung trat überdies ein störendes Hindernis auf: nach längeren ultramikroskopischen Beobachtungen setzten sich feine Goldteilchen am Glase ab. Auch ohne daß noch weiter Strom durchgegangen wäre, fand diese Erscheinung statt, und zwar vorwiegend in einigen der am stärksten belichteten Gebiete des Präparates, während sie ausblieb, als wir die mit $AuCl_4$-Lösung gefüllte Kammer eine Nacht lang unbelichtet stehen ließen[24]).

Dieselbe Erscheinung stellten wir auch bei $AgNO_3$ 2 proz.[25]) fest, jedoch nicht bei H_2PtCl_6 3 proz.

Hauptversuch mit Wechselstrom.

Im Zusammenhange mit der reversiblen Elektrolyse und der störenden Zerlegung von $HAuCl_4$ untersuchten wir nur die Platinlösung. Beim Anlegen von Wechselspannung des Radiosenders an ein H_2PtCl_6-Präparat entstanden bei beiden Elektroden baumförmige Ausscheidungen von Pt.

Es ist also offenbar möglich, daß beim Durchgange von Wechselstrom durch bestimmte Edelmetallösungen dieses Metall irreversibel an beiden Elektroden ausgeschieden wird.

In dieser Hinsicht zeigt der Ketteneffekt der Gold- und anderer Edelmetallsole (Seite 4ff.) sicherlich einige Ähnlichkeit mit einer Elektrolyse durch Wechselstrom.

C. Bei welchen Solen kommen Ketteneffekt und Perlenschnurbildung vor?

Der Zweck dieser Arbeit war nur das Auffinden von Solen, die in einem Wechselfelde ein besonderes Verhalten aufweisen. Es wurden keine besonderen Maßregeln ergriffen, um die Erscheinungen möglichst vollständig hervorzurufen.

Deshalb wurde die einfachste Herstellungsweise der Sole gewählt und meist das Zentrifugieren unterlassen.

Untersucht wurden:

1. Ein Platinsol, in doppelt destilliertem Wasser ohne Elektrolyt zerstäubt. Das Sol wurde unzentrifugiert verwendet und war nicht frei von kleinen Flockenschlieren.

Bei niedrigerer Spannung entstehen an den Elektroden unförmige Flockenklumpen, die keine Saugwirkung aufweisen (Seite 8). Bei höherer Spannung, bei welcher sich bereits Gasbläschen zu entwickeln beginnen und heftige Flüssigkeitswirbel um die Elektroden auftreten, streckt sich ein Teil der unförmigen Flockungen plötzlich zu langen Kettchen von Elektrode zu Elektrode aus. Nun tritt die Saugwirkung bei den Ketten auf, die mit einer der Elektroden verbunden sind, weniger überzeugend jedoch bei den lose in der Flüssigkeit schwebenden Stücken. Mit der Zeit entsteht zwischen den Elektroden eine Art „Spinnennetz" von sehr feinen Fäden, von denen sich stets mehrere zu dickeren, lose zusammenhängenden Bündeln vereinigen[26]).

Dasselbe Pt-Sol, dem sofort nach der Herstellung KOH oder HCl beigefügt wurde, wies übereinstimmende Erscheinungen auf, die dem Verhalten von Goldsolen in einem Hochfrequenzfelde sehr ähnlich sahen (Seite 10ff.).

2. Ein Silbersol, zerstäubt in doppelt destilliertem Wasser, nicht zentrifugiert, nicht frei von geflockten Aggregaten.

Der Verlauf der Kettenbildung war viel weniger deutlich als bei Pt. Erst sieht man wieder das Absetzen amorpher Flockung bei den Elektrodenspitzen; bei höherem Potential auch das stoßweise Ausstrecken zu Ketten und das sich

[23]) Das ist 70 m mol/l, also eine beträchtlich höhere Konzentration als bei der Goldlösung.

[24]) Wir untersuchten die Ursache der Störung nicht näher; sie kann in einer Lichtempfindlichkeit von $HAuCl_4$ gesucht werden oder mit noch mehr Wahrscheinlichkeit in einer leichteren Reduzierbarkeit bei Temperaturanstieg und Anwesenheit von amikronischen Goldkernen, oder auch in einem Zusammenwirken dieser Faktoren.

[25]) Das sind 110 m mol/l.

[26]) Vergleiche das amikronische Goldsol, Photo auf Seite 9.

Ausrichten von geflockten Stücken in der Flüssigkeitsmitte.

Saugwirkung ist bei den — an den Elektroden befestigten — Ketten nicht in der Form von Flüssigkeitswirbeln zu beobachten. Doch hängen sich die noch herumtreibenden Stücke und doppelten Teilchen an die Enden dieser Ketten, niemals jedoch die einzelnen Ultramikronen.

Brückenschluß von Elektrode zu Elektrode trat nicht auf[27]).

3. Ein Kupfer-(Kupferoxyd-)Sol, hergestellt durch Zerstäubung von Cu in doppelt destilliertem Wasser ohne Elektrolyt; Dekantieren nach 1 Tag Stehens lieferte ein wenig konzentriertes Sol.

a) Bei symmetrischer Wechselspannung sahen wir Ausscheiden und Flocken an den Elektroden, jedoch keine Ketten und keine Saugwirkung.

b) Im asymmetrischen Felde des Induktoriums (750 Hertz) beobachteten wir an der Flokkung, die gegen die Elektrode lag, vereinzelt das Emporschieben von Kettenstücken.

4. Ein Vanadiumpentoxydsol, ein konzentriertes, Jahre altes Präparat, wies weder im nieder- noch im hochfrequenten Felde eine Spur von Baumbildung oder Perlenschnüren auf, obwohl doch die langgestreckte Gestalt der Amikronen dieser Sole die Polarisierung der Teilchen und den schnellen Aufbau der Ketten nur begünstigen könnte.

5. Ein Jodsilbersol, hergestellt durch Eingießen von $AgNO_3$-Lösung in KJ bei kleinem Überschuß des letzteren; dialysiert und konzentriert.

Bei 700 Hertz konstatierten wir Ausflokkung, die vor allem bei den Elektroden auftrat, von wo aus jedoch kein Kettenwachstum einsetzte. Wohl entstanden da kurze Ketten von geflockten Ultramikronen mitten in den Wirbeln bei den Elektrodenspitzen; sie richteten sich mehr oder weniger nach dem elektrischen Felde (vielleicht nur infolge der Flüssigkeitsströmungen) und zerfielen nicht beim Ausschalten. Ebensowenig wie Brückenbildung war auch nur der Beginn von Perlenschnurbildung zu entdecken: zwei ungeflockte Teilchen zeigten nicht die geringste Neigung zu gegenseitiger polarer Anziehung[28]).

[27]) Das Phänomen von Cotton und Mouton (Seite 10) trat hier noch bis gegen 1000 Hertz zu auf.

[28]) Ein undialysiertes Ag J-Sol wies das Phänomen von Cotton und Mouton noch bis zu 1500 Hertz auf.

6. Eine Tetralinemulsion, hergestellt nach van der Minne[29]); nach zwei Tagen waren die Flüssigkeiten großenteils entmischt; es wurde ein Teil der untersten, konzentrierten Emulsionsschichte genommen. Bei niedriger Spannung trat unmittelbar Perlenschnurbildung auf, die vor allem bei den am Glase oder Elektroden hängender Teilchen einsetzte. Es war dabei keine Saugwirkung oder größere Anziehungskraft auf lose Teilchen festzustellen, die von den Perlenschnüren nach den Elektroden ausgegangen wäre[30]).

7. Ein Paraffinsol, zu dessen Herstellung 133 g Paraffin mit 1 g Palmitinsäure und 100 g H_2O abwechselnd geschüttelt und in kochendem Wasser gewärmt wurde. Die Emulsion entmischte sich größtenteils schnell. Es wurde eine, der Wasserschicht entnommene Probe untersucht, die nur wenig erstarrte Paraffinkügelchen enthielt.

Es war keine Baumbildung wahrzunehmen, jedoch ein deutlicher Beginn von Perlenschnuraneinanderlegung, die aber aus Mangel an losen Teilchen in der Umgebung nicht weiter fortschritt. Bei Stromunterbrechung zerfielen die Schnüre von 2 oder 3 Teilchen sofort wieder.

IV. Theoretische Betrachtungen.

Indem wir die ultramikroskopisch beobachteten Erscheinungen mit den Störungen bei der Leitfähigkeitsmessungen (Seite 9) in Zusammenhang brachten, konnten wir feststellen, daß die baumförmigen Auswüchse an den Elektroden folgende Bedeutung haben:

Die Anlage von Ketten größere Leitfähigkeit als die der umgebenden Flüssigkeit.

Aber auch die „Saugwirkung" (Seite 8) und — bei höherem Spannungsgefälle — die Gasentwicklung (Seite 9) an den Enden der unvollendeten Brücken deuten an und für sich schon in die Richtung einer beträchtlichen Leitfähigkeit der Ketten. Während nämlich diese beiden Erscheinungen am Beginne jedes Versuches nur an den Winkeln und Unebenheiten der Elektroden, also an den Stellen der größten Stromdichte auftreten können, werden sie später fast ausschließlich an den Enden der langen Ketten sicht-

[29]) Van der Minne, Dissertation (Utrecht 1928) Seite 42/43, (5 ccm Tetralin mit 0,05 g Palmitinsäure und 95 ccm Wasser abwechselnd geschüttelt und im Eis gekühlt).

[30]) Bis 500 Hertz tritt das Phänomen von Cotton und Mouton bei kleineren losen oder doppelten Teilchen auf. Muth, Kolloid-Z. **41**, 98 (1921), erwähnt die Perlenschnurbildung bei Erdölemulsionen.

bar; mit anderen Worten: hierin hat sich dann die größte Stromdichte verlagert. Und letzteres ist wieder nur möglich, wenn die Ketten wirklich besser leiten als die umgebende Flüssigkeit.

Schließlich kann auch das baumförmige Wachstum der Elektrodenanwüchse nur mit einer beträchtlichen Leitfähigkeit der Ketten erklärt werden, von welcher das ursprünglich vorhandene Feld zwischen den Elektroden vollständig verändert wurde. Außer an den Kettenspitzen müssen da nämlich auch Kraftlinien senkrecht zu beiden Seiten von jeder Kette entspringen, um es zu ermöglichen, daß anströmende Teilchen gegen die Seitenkanten der Ketten gezogen werden und dort den Beginn einer neuen Verzweigung bilden.

Hierbei tritt die Frage auf, ob die genannte Gasentwickelung starker Elektrolyse oder in erster Linie großer Wärmeentwicklung zuzuschreiben ist. Wir nehmen das letztere an, und zwar aus folgenden Gründen:

a) Das schnelle Verschwinden der Gasblasen beim Vermindern oder Ausschalten des Stromes läßt Kondensation wahrscheinlicher erscheinen als Auflösung;

b) mitten in den großen Gasblasen kondensieren mit der Zeit feine Flüssigkeitströpfchen gegen das Glas hin;

c) die Gasentwicklung kann auch örtlich zwischen den Teilchen einer geschlossenen Brücke oder auch ausnahmsweise in der Flüssigkeitsmitte auftreten.

Mit Hilfe der vorangehenden mehr extensiven Untersuchungen wollen wir nun versuchen, zu einer Lösung der beiden von uns gestellten Fragen zu kommen:

1. In welcher Weise leiten die Ketten den elektrischen Strom?

2. Von welcher Art ist der Mechanismus des Kettenwachstums?

Vor unserer Auseinandersetzung hierüber ist es nötig, die theoretischen Folgen der bestehenden Möglichkeiten zu verfolgen, um hierauf zu entscheiden, welche Vorstellung der Kettenerscheinung am besten entspricht.

A. Besprechung der Möglichkeiten.

Betreffend die Art der elektrischen Leitfähigkeit hat man die Wahl zwischen:

a) gewöhnlicher metallischer Leitung, welche Erklärung wegen ihrer Einfachheit verlockend ist;

b) einer erhöhten Leitfähigkeit, die dadurch entstehen könnte, daß die Solteilchen in unmittelbare Nachbarschaft miteinander kommen und dabei die Doppelschichten teilweise verschmelzen.

Der wesentliche Unterschied zwischen beiden ist: im ersteren Falle berühren die Metallkerne einander, welchem Vorgange eine — nötigenfalls unvollständige, örtliche — Entladung der Teilchen vorangegangen sein muß[31]). Für (a) ist also eine gewisse Flockung nötig; bei (b) kann man mit einer gegenseitigen Näherung der Teilchen auskommen, die soweit geht, daß die abstoßende Wirkung der festsitzenden Innenbelegungen der Doppelschichten gerade noch nicht vorzuherrschen beginnt.

Vor allem in diesem letzteren Falle kann ein schärfer umrissenes Bild von dem Mechanismus der Aneinanderreihung der Teilchen nur schwer entbehrt werden.

Die Anziehungskraft, die imstande ist, die kolloiden Teilchen soweit gegeneinander zu ziehen, daß die losen Außenhüllen der Doppelschichten teilweise miteinander verschmelzen, verdankt ihr Entstehen dem vorhandenen elektrischen Felde. Sowie ein Potentialgefälle in der Flüssigkeit herrscht, werden die Gegenionen beginnen, sich in entgegengesetzter Richtung zu bewegen als der Kern. Die Folge hiervon ist, daß an der einen Seite die Ionenatmosphäre abgebaut wird, da hier Gegenionen aus dem Felde des Zentralteilchens geraten, während dieselbe Atmosphäre an der anderen Seite aus den ankommenden Ionen wieder neu gebildet wird. Da die Wiederherstellung der diffusen Außenhülle der Doppelschichte eine gewisse Zeit erfordert, hinkt dieser Wiederaufbau gegenüber der kataphoretischen gegenseitigen Bewegung von Kern und Gegenionen andauernd nach. Je stärker das elektrische Feld, desto „einseitiger" wird die Verteilung der Gegenionen um den Kern. Infolge des Ionenmangels an der einen Seite und des Überschusses an der gegenüberliegenden Seite werden die Mizellen zu Dipolen, deren Moment mit dem Potentialgefälle zunimmt. In dieser Weise ist durch Ausdehnung der Elektrolyttheorie von Debije-Falkenhagen auf die Kolloide die gegenseitige Anziehung zweier Mizellen in einem elektrischen Felde zu erklären[32]).

Diese Vorstellung muß jedoch noch eingehender präzisiert werden.

1. Bei gleichbleibendem Abstande zwischen zwei Teilchen ist die Anziehungskraft ein Maximum, wenn die Verbindungslinie der Mittelpunkte in der Feldrichtung liegt; wohingegen die Anziehung sogar in Abstoßung umschlägt, wenn diese Achse lotrecht zum Felde steht. Liegen ja doch in dieser Stellung die gleichnamigen Ladungen am dichtesten beieinander.

2. Obwohl die Dipolbildung schon von dem kleinsten Potentiale an auftreten muß, verhindert die Brown'sche Bewegung, daß sofort Aneinanderhängung der Teilchen eintritt. Erst wenn die gegenseitige Anziehung zweier Mizellen die Oberhand gegenüber dem spaltenden Einfluße der Molekularbewegung gewinnt, wird dauernde Verkittung auftreten. Der Zusammenschluß der kolloiden Teilchen ist also erst von einem bestimmten Minimalpotentialgefälle an möglich, das mit steigender Temperatur wegen der zunehmenden Wärmebewegung höher liegt.

[31]) Es liegt auf der Hand, eine bloß örtliche Entladung der Teilchenoberflächen anzunehmen, im Hinblick auf die Neigung des Ketteneffektes zu Reversibilität, die ja auch bei grobdispersen Solen ausgesprochener ist als bei feindispersen (Seite 8 und 9).

[32]) Falkenhagen, Elektrolyte (Leipzig 1932), 163ff.

3. In einem Wechselfelde bewahren die vorangehenden Erwägungen ihre Gültigkeit vollständig: bei jeder Umkehr des Feldes ändern Kern und Gegenionen ihre Bewegungsrichtung. Die positiven und negativen Seiten aller Mizellen verändern gleichzeitig ihr Vorzeichen, so daß die gegenseitige Anziehung erhalten bleibt.

4. Wenn man die Frequenz des Wechselstromes höher steigen läßt, müssen nacheinander zwei Erscheinungen auftreten. Sowie das Feld so schnell wechselt, daß die schweren Mizellenkerne nicht mehr folgen können, kommen die Teilchen zum Stillstande. Nur die Ionenatmosphäre verschiebt sich noch, so daß gegenseitige Verklebung weiterhin auftritt. Bei noch viel höherer Frequenz hingegen wechselt die Bewegungsrichtung der Ionen so schnell, daß die letzteren nicht genug Zeit finden, um jenen größten Abstand vom Kern zu erreichen, der im Hinblick auf die nachhinkende Wiederherstellung der Außenhülle möglich wäre. Zugleich mit der abnehmenden Amplitude der Gegenionen vermindert sich auch die gegenseitige Anziehung der Mizellen als Dipole, bis endlich bei noch weiter erhöhter Frequenz der spaltende Einfluß der Brown'schen Bewegung das Übergewicht erlangt und der Zusammenschluß der Teilchen aufhört.

Bei unseren Experimenten hat sich herausgestellt, daß im Mittel bei 1000 Hertz die Eigenschwingung der Kerne in verschiedenen Solen aussetzt (Phänomen von Cotton und Mouton, Seite 109), während wir in Übereinstimmung mit Muth unter $2 \cdot 10^6$ Hertz weder für die Perlenschnurbildung noch für den Ketteneffekt[33]) Frequenzgrenzen fanden.

In der letzten Zeit jedoch wurde durch Forschungen von Schmid u. a. über die Dispersion der Leitfähigkeit verschiedener Kolloide in ultrahochfrequenten Feldern festgestellt, daß über $\sim 3 \cdot 10^6$ Hertz die maximale Asymmetrie der Ionenwolke sich nicht mehr vollständig entwickelt[34]).

Hier ist also das Gebiet erreicht, auf welchem wir das Ausbleiben der Aneinanderreihung der Teilchen erwarten dürfen.

Nach dem hier entwickelten Bilde des Anhängungsvorganges der Teilchen kann man leicht einsehen, warum die Leitfähigkeit einer Kette — auch ohne gegenseitige Berührung der Kerne — größer sein kann als die der umgebenden Flüssigkeit. Zwischen den aneinandergereihten Teilchen ist die lose Außenhülle der Doppelschichte größtenteils verdrängt; in ihrer Gänze wird die Gegenionenatmosphäre einer Kette oder Perlenschnur sich also der Gestalt eines Zylindermantels nähern. Innerhalb dieser „röhrenförmigen" Hülle können die Gegenionen sich leicht in der Längsrichtung der Teilchenreihe verlagern, da diese Bewegung überall senkrecht zu den Anziehungsfeldern der einzelnen Kerne stattfindet. Wir haben es hier also mit einem Spezialfalle von Oberflächenleitung zu tun, bei welchem das Weitergeben von Gegenionen beträchtlich flotter vor sich geht als quer durch die intermizellare Flüssigkeit mit ihren viel geringeren Elektrolytkonzentrationen.

Für den Mechanismus der Perlenschnurbildung ist nach der weniger zutreffenden Erklärung von Muth eine mathematisch ausgearbeitete Theorie von Krasny-Ergen[35]) gegeben worden, welche von einer beträchtlichen Oberflächenleitung der kolloiden Teilchen ausgeht und mit deren Hilfe das Entstehen von Dipolen und die infolgedessen auftretende Aneinanderreihung der Mizellen hinreichend begründet ist.

Die soeben genannte Anschauung nähert sich dem oben von uns entwickelten Bilde, wobei Krasny-Ergen vom diffusen Charakter der Gegenionenschichte abgesehen hat und sich letztere durch eine — sagen wir metallische — Kugelschale von sehr großer Leitfähigkeit ersetzt denkt. Hieraus folgt weiter, daß der Mizellenkern nichts mehr zur Leitung beitragen kann, da er — wie in einem „Faraday'schen Käfig" — gegen das äußere elektrische Feld völlig abgeschirmt ist. Hiermit sind des weiteren alle Trägheitseffekte der Ionenatmosphäre vernachlässigt, so daß die Perlenschnurbildung offenbar nicht mehr von der Frequenz des Wechselfeldes abhängen kann. Allerdings wird während dieses Phänomens eine Zunahme der Leitfähigkeit auftreten müssen, da die einander berührenden Kugelschalen (Außenhüllen der Doppelschichten) die Ladung (Gegenionen) leicht aneinander weitergeben.

Die Vorstellung von Krasny-Ergen wird einen ziemlich richtigen Näherungswert der gegenseitigen Anziehung zweier Teilchen in größerem Abstande geben; doch darf sie nur als eine grobe Schätzung betrachtet werden, sobald sie auf die Haftkräfte angewandt wird, mit welchen die Mizellen einander in einer Perlenschnur festhalten. Über so kurzen Abstand wird ja doch der wirkliche Bau der teilweise zusammenfließenden Gegenionenatmosphären und die gegenseitige Abstoßung der Teilchenkerne merklichen Einfluß gewinnen.

Es fragt sich nun, ob dieselbe Näherungstheorie auch als Erklärung des Ketteneffektes der Edelmetallsole dienen kann.

Dies ist offenbar nicht der Fall, und zwar aus folgenden Gründen. Krasny-Ergen leitet eine Formel für die Energie ab, die nötig ist, um zwei elektrisch verbundene Teilchen voneinander zu reißen, aus der durch Rechnung der wichtige Schluß folgt, daß unter Umständen, wie sie bei

[33]) Das Auftreten der beiden Erscheinungen über 1000 Hertz bis in die Hochfrequenzfelder hinein beweist, daß niemals die Teilchenschwingung selbst als Erklärung dienen kann, sondern nur die relative Bewegung von Kern und Ionenhülle gegeneinander. Hiermit hat Muth, Kolloid-Z. **41**, 99 (1927) zu wenig gerechnet, als er die Perlenschnurbildung der Bewegung der Kerne zuschrieb.

[34]) Schmid und Erkkila, Z. Elektrochem. **42**, 737, 781 (1936); Schmid und Aalto, Z. Elektrochem. **43**, 907 (1937).

[35]) Krasny-Ergen, Hochfrequenztechnik und Elektroakustik **48**, 126 (1936).

unseren ultramikroskopischen Beobachtungen herrschten, nur Teilchen Aneinanderreihung aufweisen können, die größer sind als ~60 mμ. Für kleinere verklebte Teilchen wird nämlich die zur Spaltung erforderliche Energie (zur Überwindung der elektrischen Anziehung) kleiner als die bei Zimmertemperatur vorhandene Energie der Brown'schen Bewegung, so daß jedes zufällig entstandene Teilchenpaar durch die molekularen Zusammenstöße wieder zerschlagen wird und bleibende Verknüpfung unmöglich ist. Bei unseren Experimenten hat sich jedoch herausgestellt, daß der Ketteneffekt sogar bei amikronischen Solen auftreten kann (Seite 9), womit die Theorie von Krasny-Ergen als Erklärung dieser letzteren Erscheinung in Wegfall kommt.

B. Die Art der elektrischen Leitung der Ketten.

Überblicken wir nach den vorangehenden theoretischen Erwägungen nun die Tatsachen:

1. Der Ketteneffekt kommt nur bei Metallsolen vor.

Er nimmt ungefähr im selben Maße ab, in welchem das Metall durch Metalloxyd verunreinigt wird. Bei Ag-Solen war nämlich der Ketteneffekt viel weniger deutlich als bei Au und Pt (u. a. fehlte die Saugwirkung der Kettenspitzen beinahe gänzlich); beim Cu-, (CuO-)Sol entdeckten wir nur eine letzte Spur von Kettenbildung [Seite 14[36])].

2. Die ungewöhnlich große Leitfähigkeit der Ketten, die sich äußert:

a) in einer Zunahme der Leitfähigkeit der Sole während des Stromdurchganges manchmal bis zum 25fachen (Seite 5);

b) in einer starken „Saugwirkung" der Kettenenden, die mit der Länge der Ketten zunimmt, und in Gasblasen, die zuerst bei den weitreichenden Ketten auftreten (Seite 14). Das gänzliche Ausbleiben letzterer Erscheinung bei Perlenschnüren weist ferner darauf hin, daß die Leitfähigkeit der Metallketten von ganz anderer Ordnung ist als die theoretisch angewachsene Leitung bei Perlenschnüren (Seite 16ff.).

[36]) Die Perlenschnurbildung hingegen ist offenbar gerade für Sole typisch schlechter Leiter charakteristisch (Buttersäureester in der Milch, Tetralin, Paraffin, Petroleum), während die Halbleiter AgJ und V_2O_5 beide keine Effekte aufwiesen. Diese Tatsachen wurden durch die Theorie von Krasny-Ergen nicht aufgeklärt, die vielmehr ein allgemeines Auftreten von Perlenschnüren bei jedem Sol mit genügend großen Teilchen fordern würde (siehe weiter Seite 19).

3. Das Kettenwachstum wird durch Ausflockung gefördert statt verzögert.

Von vornherein vorhandene, normal geflockte Kettenstücke, sowie auch sich im Beginne bildende amorphe Flockungen bei den Elektroden werden eifrig zum Aufbau der Ketten verwendet (Seiten 10, 11, 13ff.). Gälte die Dipoltheorie, dann würde bei Ausflockung die Kettenbildung erschwert werden und die Leitfähigkeit abnehmen, weil dabei der größte Teil der Atmosphäre der beweglichen Gegenionen geopfert wird.

4. Die typische Übereinstimmung des Ketteneffektes mit der Elektrolyse einer Edelmetallösung, wie H_2PtCl_6 in Wechselstrom (Seite 13), in den Vordergrund tretend in:

a) Dem Ausscheiden von Metall an beiden Elektroden.

b) Dem baumförmig verzweigten Aussehen, das auf eine radikale Veränderung des ursprünglichen elektrischen Feldes hinweist. Dies letztere ist nur bei einer beträchtlichen Leitfähigkeit der — noch unverzweigten — Ketten möglich (Seite 14ff.).

Es ergibt sich also, daß alle beobachteten Einzelheiten eindeutig in die Richtung metallischer Leitung beim Ketteneffekt weisen.

C. Der Mechanismus des Kettenwachstums

erscheint durch das vorangehende großenteils erkärt: Das Phänomen wäre zurückzuführen auf eine unvollständige Entladung der kolloiden Teilchen an den Elektroden oder Elektrodenanwüchsen, worauf eine so gut wie irreversible Ausflockung an gleicher Stelle folgt. In diesen Beziehungen weist der Ketteneffekt eine auffallende Übereinstimmung mit der Zerlegung einer H_2PtCl_6-Lösung durch Wechselstrom auf, wobei sich auch Edelmetall an beiden Elektroden ausscheidet. Auf Grund der gleichfalls untersuchten Elektrolyse mit Gleichstrom wird dieses Metall in der Zeit niedergeschlagen, während welcher die Elektrode als Kathode wirkt. In der halben Periode, in der dieselbe Elektrode Anode ist, muß sich notwendigerweise Chlor bilden, welches offenbar selbst bei ziemlich hohen Elektrolytkonzentrationen wenig lösend auf das Platin wirkt (Kommutationsversuch, Seite 13).

Falls wir das Kettenwachstum bei Goldsolen als eine elektrolytische Zerlegung auffassen, müssen jedoch die folgenden Unterschiede im Auge behalten werden:

a) daß die kolloiden Teilchen — im Gegensatze zu den Edelmetallionen — negativ geladen

sind und sich daher an der jeweiligen Anode niederschlagen;

b) daß von den entladenen Gegenionen$^+$ kein lösender Einfluß ausgehen kann, welche höchstens als Wasserstoff in statu naszendi die Goldverbindungen der Doppelschichte reduzieren. (Wohl könnte hier durch Elektrolyse der intermizellaren Elektrolyte Cl_2 entstehen.);

c) daß die Ausscheidung der Kolloide mehr oder weniger reversibel sein kann infolge einer nur teilweisen Entladung, während die Metallionen als Atome sich an der Elektrode endgültig niederschlagen.

Besonders genau betrachtet läßt dieser oberflächliche Vergleich allerdings noch verschiedene Fragen über die Kettenbildung unbeantwortet, z. B. diese:

1. Unter welchem Einflusse verlagern sich in einem Wechselfelde die Teilchen aus der Flüssigkeitsmitte nach den Elektroden?

2. Mit welchen Kräften halten sie sich fest?

3. Wodurch werden sie auf die Dauer festgehalten?

Es wäre unbefriedigend, den Ketteneffekt ohne weiteren Kommentar unter Elektrolyse einzureihen; sind doch bei letzterem Phänomen gerade die Vorgänge, die sich in unmittelbarer Nähe der Elektroden abspielen, mit der geringsten Sicherheit bekannt.

Weiter werden wir sehen, daß die größeren Ausmaße der kolloiden Teilchen und die daraus entspringende Möglichkeit nur unvollständiger Entladung und Bindung eine viel kompliziertere Erklärung verursachen, wobei sich die Dipoltheorie in geänderter Form schließlich doch als unentbehrlich herausstellen wird.

1. Die Beobachtungen des Ketteneffektes zeigen auf, daß so gut wie unmittelbar nach Stromschluß an den Stellen der größten Ladungsdichte (Elektrodenecken und -unebenheiten) Flüssigkeitswirbel auftreten. Dies ist folgendermaßen zu deuten:

Wie groß die Frequenz des Wechselfeldes auch ist, stets werden doch einzelne Ionen und geladene Kerne die Elektroden erreichen und sich an ihnen entladen. Die so verminderte Leitfähigkeit hat an dieser Stelle ein größeres Potentialgefälle zur Folge, so daß in jeder folgenden Periode neue Teilchen — ihrer Gegenionen mehr oder weniger beraubt — mit immer mehr anwachsender Geschwindigkeit zur Elektrode hin schießen. Die zunehmende Teilchengeschwindigkeit verursacht die Flüssigkeitswirbel, welch letztere sich, wie aus den Experimenten erhellt, von den Elektrodenspitzen aus immer weiter nach der Flüssigkeitsmitte ausbreiten.

Ultramikroskopisch stellt man folgende Wirkung der Wirbel fest: einerseits werden große Gebiete in der Nähe der Elektroden ganz einfach „teilchenfrei zentrifugiert"; andererseits entstehen da örtliche Strömungen mit hohen Teilchenkonzentrationen, die aus der ungestörten Flüssigkeitsmitte kommen und sich genau gegen die fortwährend wachsenden Elektrodenanwüchse richten.

Diese Flüssigkeitsströmungen sind es, die für die andauernde Zufuhr neuer Teilchen sorgen, sowie die kataphoretische Geschwindigkeit nicht mehr ausreicht, um in einer halben Wechselperiode die Elektroden über größere Abstände hin zu erreichen.

2. Beim Festkleben der Teilchen an den Elektroden oder Kettenspitzen müssen beträchtliche Kräfte wirksam sein, jedenfalls viel größere als bei der Perlenschnurbildung. Denn das Anhängen der Ultramikronen findet entgegen der vernichtenden Wirkung der Flüssigkeitswirbel statt, die an den Spitzen so heftig sind, daß wiederholt größere oder kleinere Kettenstücke abbrechen und abgeschleudert werden, die oft nach einiger Zeit des Herumwirbelns wieder mit beschleunigter Fahrt an einem Punkte festlaufen.

Die Anziehungskräfte, welche von einer hervorragenden Spitze oder einem Teilchen ausgeübt werden, sind zweifellos elektrischer Natur. Je näher ein Ultramikron der Elektrode kommt, desto stärker wird es polarisiert werden infolge der zunehmenden Verschiebung des diffusen Ionenmantels in Gebieten größeren Potentialgefälles. Diese Polarisation — eine äußerliche zu nennen im Gegensatze zu einer sofort folgenden anderen Art — wird in unmittelbarer Nachbarschaft der Elektroden wahrscheinlich auf einen teilweisen Verlust der Ionenhülle hinauslaufen; so daß das Teilchen dank der überwiegenden Kernladung in der hierzu günstigen Halbperiode von der Elektrode angezogen wird.

Wo dicht an den Elektroden die Ionenatmosphäre der Ultramikronen teilweise geopfert ist und das ultramikroskopische Bild andernteils mehr in der Mitte der Flüssigkeit keine Spur gegenseitiger Anziehung der losen Metallteilchen erkennen läßt, dürfen wir jedoch annehmen, daß die äußerliche Polarisation keine überwiegende Rolle beim Kettenwachstum spielt. In diesem Zusammenhange spricht auch die Tatsache eine deutliche Sprache, daß gerade bei Solen mit

Perlenschnurbildung — also kräftigen Dipolen — der Ketteneffekt ausbleibt.

Zur Erklärung der starken Anziehungskraft, der freie Ultramikronen schon in größerem Abstande von einem freien Punkte unterliegen, besteht bei Metallsolen noch eine letzte Möglichkeit, nämlich Polarisation des leitenden Kernes. Diese innere Polarisation kann jedoch nur bei Teilchen auftreten, bei welchen die elektrische Leitung längs der Oberfläche zu wünschen übrig läßt, z. B. infolge einer größtenteils „abgeschälten" Gegenionenschale oder nur noch stellenweise vorhandener Ladungszentren auf der Teilchenoberfläche. In diesen Fällen ist der metallische Kern nicht länger von einem gut leitenden Ionenmantel gegen das äußere Wechselfeld abgeschirmt und wird sich in einen Dipol verwandeln, welcher zur Elektrode hingezogen wird.

Auch ist nur auf diese Weise das Entstehen von Ketten aus ungeordneter Flockung verständlich, bei welcher sowohl der größte Teil der Oberflächenladung als auch die hiermit zusammenhängende äußerliche Polarisation und die elektrische Anziehung verschwunden sein müssen.

3. Die dauernde Anklammerung der losen Teilchen an die Elektroden oder Ketten schließlich kann man denselben Adhäsionskräften zuschreiben, die die gewöhnliche Flockung zusammenhalten. Dabei wird zweifellos auch eine Rekristallisierungserscheinung („Alterung der ersten Art") eine wichtige Rolle spielen (siehe I. Mitt., Seite 123 und 124), welche unmittelbar nach der gegenseitigen Berührung einsetzt und die Adhäsion der Teilchen schnell in Kohäsion übergehen läßt. Wie aus dem nicht völlig reversiblen Zerfall der Ketten nach Ausschaltung des Stromes erhellt, sind derartige Kräfte tatsächlich vorhanden, obwohl sie uns doch recht unzureichend erscheinen, um eine neu gebildete Kettenanlage in Stand zu halten. Das ultramikroskopische Bild deutet nämlich noch auf einen zweiten stark abbrechenden Einfluß während des Stromdurchganges hin: nicht nur auf obengenannte Flüssigkeitswirbel, sondern daneben auch auf eine kräftige Anziehung des Kettenendes seitens der gegenüberstehenden Elektrode, wodurch alle Ketten unter straffe Spannung kommen[37]). Zweifellos muß hier eine beträchtliche Gegenkraft bestehen, welche die Ketten trotz alledem zusammenhält. Äußerliche Polarisation kommt hierfür wiederum nicht in Betracht, da das elektrische Feld überall senkrecht von den leitenden Ketten ausgeht und demzufolge keinen Einfluß auf die eventuellen Doppelschichtenreste der aneinander gehängten Teilchen ausüben kann.

Eine annehmbare Erklärung liegt unseres Erachtens wieder in der Polarisation der Teilchenkerne, obwohl diese nicht besteht, solange gegenseitige metallische Berührung vorhanden ist. Doch sowie dieser Kontakt auch nur ein wenig unterbrochen wird, können hier Dipole von derartiger Stärke auftreten, daß die Kettenstücke unmittelbar wieder gegeneinander angezogen werden. Nur in dieser Weise ist das ultramikroskopische Bild verständlich, das einen anfänglich recht losen Zusammenhang der Ketten aufzeigt. Die Äste können nämlich an jeder beliebigen Stelle durchbrechen, um sich mit den Flüssigkeitsströmungen mitzubewegen und sich anderswo an hervorragende Spitzen zu hängen, von wo sie einen Augenblick später wieder nach einem anderen Platze entfernt werden.

D. Warum kommt bei den meisten untersuchten Solen keine Perlenschnurbildung vor?

Nach der ausführlichen Auseinandersetzung, die wir oben dem Ketteneffekt widmeten, erfordert noch eine einzelne Frage bei der Perlenschnurbildung unsere Aufmerksamkeit, nämlich warum dies letztere Phänomen nur in einzelnen Fällen nachgewiesen werden konnte, während doch in jedem Sol äußerlich polarisierbare Teilchen vorkommen?

Nun gaben wir bereits an, daß die Theorie von Krasny-Ergen das Auftreten von Perlenschnüren bei unseren Experimenten nur dann verlangt, wenn die Ultramikronen größere Ausmaße als 60 mμ aufweisen (Seite 17). Dies war jedoch bei der Mehrzahl unserer Sole nicht der Fall, so daß das Ausbleiben des Phänomens — bei nachträglicher Betrachtung — nicht anders zu erwarten war.

Eine Ausnahme hiervon machten nur die vergröberten Goldsole 41 und 34, mit welchen wir wiederholt arbeiteten (Seiten 8 und 9), ohne daß bei den Teilchen von wenigstens 100mμ irgendwelche Perlenschnurbildung auffiel.

Man könnte hier annehmen, daß der schon früher festgestellte „schwammige" Bau der Goldteilchen (I. Mitt., Seite 123 und 124) selbst nach $1^1/_2$jährigem Stehen noch nicht durch Rekristallisation (Alterung erster Art) aufgehoben ist. Die

[37]) Die starke Spannung der Ketten macht den charakteristischen sprunghaften Übergang von gewöhnlicher ungeordneter Flockung zu geraden Kettenstücken so deutlich beobachtbar (Seite 9 und 14ff.).

poröse sehr unregelmäßige Teilchenoberfläche dieser Goldsole bewirkt in diesem Falle, daß die Gegenionenverschiebung längs der dichtbesetzten Innenhülle der Doppelschichte[38]) dem Wechselfelde unzureichend folgen kann, so daß die äußerliche Polarisation der Ultramikronen wegen mangelhafter Oberflächenleitung unterbleibt. Dies ist trotzdem keine ausreichende Erklärung, denn sowie die Gegenionenhülle sich nicht mehr als Fläche gleichen Potentials verhält, dringt das Wechselfeld bis zum porösen Kern durch, der sich infolge der metallischen Leitung zweifellos in einen Dipol verwandelt (Elektronen entbehren ja die Trägheit einer Ionenwolke). In dieser Weise scheint also doch gegenseitige Anziehung der vergröberten Goldteilchen auftreten zu müssen, da die innere Polarisation bei jedem Metallsol eine typische Ergänzungsrolle spielt (wovon wir auch bei der Erklärung des Vorganges der Anknüpfung der losen Teilchen an die Ketten bereits Gebrauch machten, siehe Seite 18ff.).

Hier erhebt sich die wichtige Frage, ob wir dann nicht bei allen Metallteilchen — homogen oder nicht homogen — auf Grund ihrer polarisierbaren Kerne Perlenschnurbildung erwarten müssen, die in Ketteneffekt übergeht, sobald die Mizellen einander berühren?

Tatsächlich kommt Kettenbildung in der Flüssigkeitsmitte in verschiedenen Fällen vor: bei amorph geflockten Agglomeraten und reversibel oder irreversibel geflockten Ketten sowohl gegenseitig als auch zwischen Ketten und ungeflockten Ultramikronen. Jedoch sahen wir niemals eine gegenseitige Anziehung zweier einfacher ungeflockter Goldteilchen, was ein deutlicher Hinweis auf ihren polarisierten Charakter gewesen wäre.

Die Erklärung der Ausnahmestellung der losen Teilchen muß unseres Erachtens in der Stärke und dem gegenseitigen Abstande der betrachteten Kerndipole gesucht werden. Daß längere Ketten stets anziehend wirken, verdanken sie ihrer stärkeren Polarisation; daß geflockte Teilchenmengen und Kettenstücke sich direkt in längere Ketten ordnen, liegt in ihrem unmittelbaren Kontakt begründet. Daß trotzdem zwei stabile frei bewegliche Mizellen einander trotz der Polarisierung ihrer Metallkerne nicht anziehen, muß der Tatsache zugeschrieben werden, daß die „innere Polarisation" erst in viel kürzerem Abstande von dem Teilchen merklichen Einfluß ausübt als die „äußere" beim Perlenschnurphänomen genügend großer Teilchen[39]).

Zusammenfassung.

1. Es ist uns gelungen, die von Pauli und Russer angenommene Kettenbildung in einem Wechselfelde ultramikroskopisch sichtbar zu machen, wobei es sich als möglich herausstellte, aus den beobachteten Erscheinungen die charakteristischen Störungen der Leitfähigkeitsbestimmungen vollständig zu erklären (Seite 10). Die Möglichkeit, den sogenannten Ketteneffekt bei einer niedrigeren Wechselspannung oder einer Meßzelle mit einem größeren Elektrodenabstande praktisch völlig zu vermeiden, hängt mit der Tatsache zusammen, daß die Brückenbildung bei einem kleineren Potentialgefälle merklich langsamer verläuft (Seite 11).

2. Erweiterte ultramikroskopische Untersuchungen deuteten darauf hin, daß die elektrische Leitung längs den Ketten eine metallische sein muß (Seite 16ff.), auf Grund welcher Ursache die Pole bei andauerndem Kettenwachstum zum Kurzschluß kommen und die Leitfähigkeit bis auf den 25fachen Ausgangswert ansteigen kann (S. 4). Ausgehend von der Annahme metallischer Leitung konnte dann eine befriedigende Deutung des beobachteten Mechanismus des Kettenwachstums (Seite 17) gegeben werden sowie des Ausbleibens der Perlenschnurbildung bei den meisten hydrophoben Solen (Seite 19).

3. Aus unseren Untersuchungen ergibt sich, daß wir den Ketteneffekt schließlich definieren dürfen als: eine Erscheinung unvollständiger Entladung der kolloiden Metallsolteilchen in der nächsten Umgebung der Elektroden unter dem Einflusse eines elektrischen Wechselfeldes, derzufolge die Solteilchen — meist wenig reversibel — als baumförmig verzweigte Ketten ausflocken, die von jeder Elektrode nach der gegenüberliegenden hin wachsen.

[38]) Betreffs die „monoionäre" Besetzung der Teilchenoberfläche bei Gold- und Silbersolen siehe Verwey, Dissertation (Utrecht 1934), 46ff.; dort wird auch darauf aufmerksam gemacht, daß die Ladungsdichte noch nicht mit Sicherheit feststeht, solange unerklärt bleibt, warum die mittlere freie Ladung der Teilchen bei den meisten Solen auf Grund der Leitfähigkeitsmessungen 1000mal größere Werte aufweist, als dieselbe Ladung auf Grund von Kataphoresebestimmungen. An diesem Problem wird übrigens in diesem Laboratorium von Anderen weiter gearbeitet.

[39]) Nach der vorangehenden Erklärung der Abwesenheit von Perlenschnurbildung bei einem vergröberten Goldsol ist die Untersuchung von Wichtigkeit, ob das Phänomen bei massiven Goldteilchen von 100 mμ tatsächlich auftritt.

Aus dem Laboratorium für Elektronenoptik der Siemens und Halske A.G., Berlin.

Ein Übermikroskop für 220 kV Strahlspannung.

Von H. O. Müller und E. Ruska (Berlin).

(Eingegangen am 16. März 1941)

Die Erkenntnis, daß Elektronenstrahlen um so dickere Materieschichten durchdringen, je schneller sie sind, d. h. je größer die Strahlspannung ist, durch die sie beschleunigt werden, ist früh gewonnen worden. Eingehende Messungen hierüber finden wir insbesondere schon in Lenard's klassischen Arbeiten. Auch bei der hochauflösenden Mikroskopie mittels schneller Elektronen, die heute in der Kolloidchemie und Biologie vielfach Anwendung findet (1), wurde die Notwendigkeit, die Strahlspannung den Objekten anzupassen und Objekte größerer Dicke bei höheren Strahlspannungen zu mikroskopieren, bald ausgesprochen (2). Daß eine niedrige Strahlspannung im Durchstrahlungs- Elektronenmikroskop die verschiedenen Abbildungsfehler und damit das erreichbare Auflösungsvermögen meist ungünstig beeinflußt, kann man einer rechnerischen Studie über die Grenzen für das Auflösungsvermögen des Elektronenmikroskopes (3)

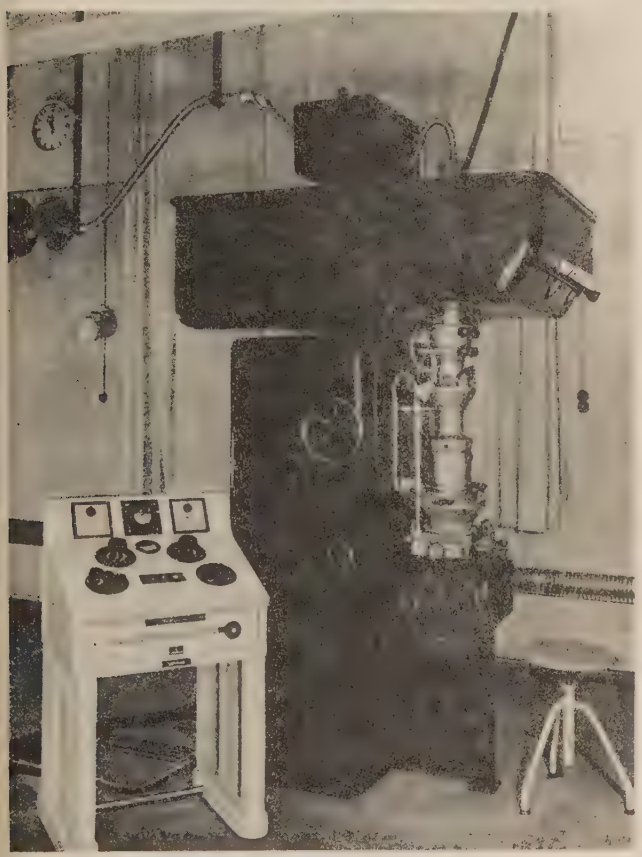


Fig. 1. Übermikroskop für hohe Spannung mit zweistufigem Elektronenstrahlrohr.

Fig. 2. Anlage zur Erzeugung von 220 kV-Gleichspannung mit Abgriff für die halbe Spannung.

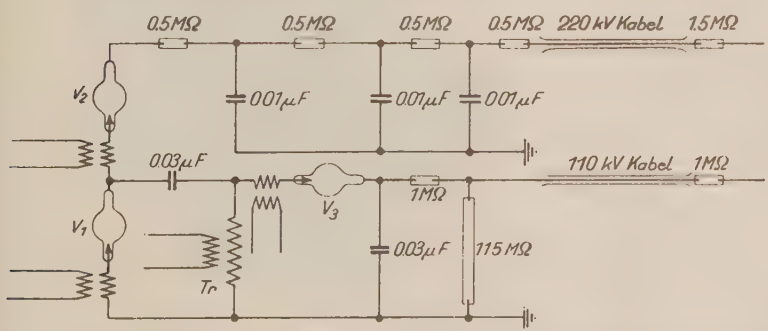


Fig. 3. Schaltung der Gleichspannungsanlage für 220 und 110 kV.

quantitativ entnehmen. Ferner wurde auf den Vorteil geringerer Objektbelastung und den eines besseren Richtstrahlwertes des Elektronenstrahlrohres bei hoher Strahlspannung hingewiesen (1). Schließlich konnten aus Elektronenbildern, die von denselben Objekten bei verschiedenen Strahlspannungen aufgenommen wurden, zwei experimentelle Ergebnisse (4) gefunden werden: Die Objekte werden erstens im Hellfeld durchsichtiger, wobei sich auch durch dickere Objekte hindurch feinere Einzelheiten erkennen lassen. Der Nachteil der schlechten Objektdurchdringung bei niedrigerer Spannung kann da-

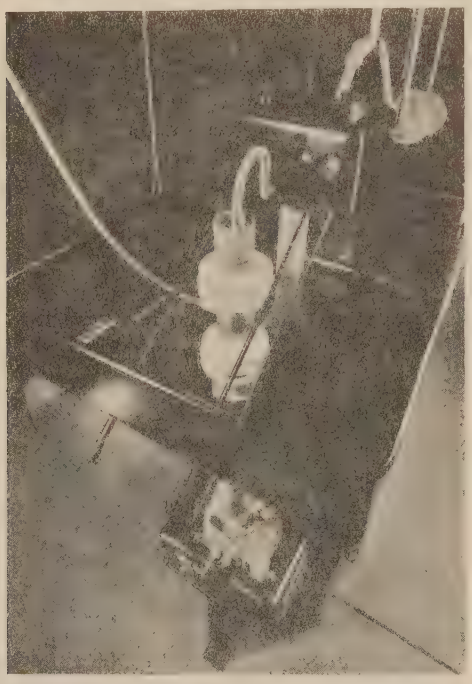


Fig. 4. Zweistufiges Elektronenstrahlrohr des Übermikroskopes.

bei praktisch auch nicht durch längere Belichtung oder durch besonders hartes Kopieren aufgehoben werden (5). Zweitens wird bei Dunkelfeldaufnahmen derjenige Dickenbereich der Objekte größer, innerhalb dessen die Schwärzung der Platte mit der durchstrahlten Objektstärke zunimmt, die Gradation also den umgekehrten Verlauf wie bei Hellfeldbildern beibehält. Oberhalb dieser Grenzdicke, die demnach mit der Strahlspannung steigt, nimmt die Schwärzung mit der Massendicke rasch wieder ab (4). Da andererseits bei extrem dünnen Objekten (wie sie z. B. auf der Trägerfolie liegende Makromoleküle darstellen) eine geringere Strahlspannung wegen der besseren

Fig. 5. Serpentinasbest, el. opt. 16000:1; 30—60—175 kV.

Kontraste von Vorteil sein kann, wurde aus den praktischen Versuchsergebnissen (4) die Folgerung gezogen, daß ein Mikroskop, das besonders umfassend die Objektstrukturen wiedergeben soll, eine variable und möglichst hoch hinauf greifende Strahlspannung haben müsse. Es wurde daher ein Übermikroskop für eine Strahlspannung bis über 220 kV gebaut, dessen Strahlrohr aus zwei Beschleunigungsstufen besteht. Nachdem die

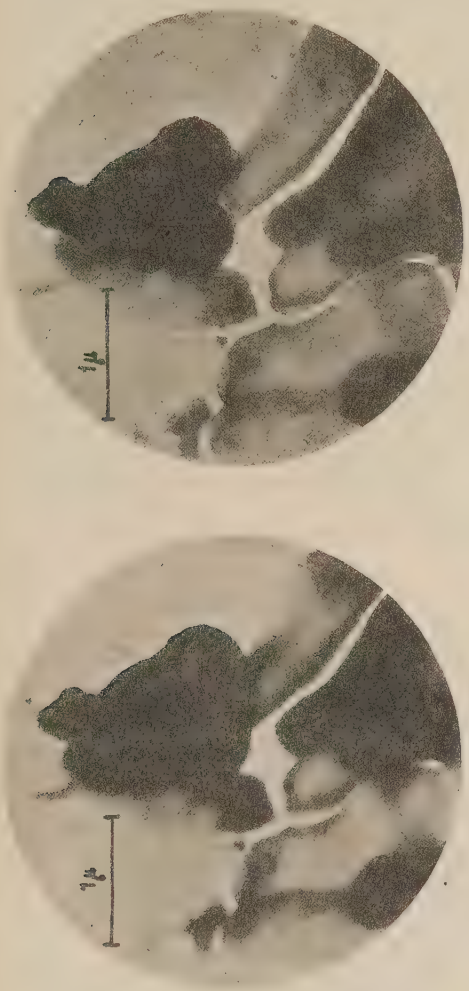


Fig. 6. Tuberkelbazillen, el. opt. 16000 : 1; 60—185 kV.

100 kV Grenze erstmals kürzlich mit dem einstufigen Rohr überschritten worden war (4), konnte nunmehr mit dem neuen Gerät die 200 kV Grenze überschritten werden. Fig. 1 zeigt die Ansicht des neuen Gerätes, Fig. 2 die dazugehörige Spannungsanlage.

Die Hochspannungsanlage (vgl. Schaltbild Fig. 3) besteht aus der einen (negativen) Hälfte einer Röntgenanlage für 400 kV Gleichspannung (Multivolt-Anlage, Siemens-Reiniger-Werke A.G.), die im Vollbetrieb an dem einen Pol der Röntgenröhre ein positives, am anderen ein negatives Gleichpotential von je 200 kV — bei geringer Belastung wie im vorliegenden Fall über 220 kV — gegen Erde erzeugt. Die durch den Hochspannungstransformator Tr und 2 Hochvakuumglühventile V_1 und V_2 erzeugte negative Wellenspannung von 220 kV wird durch eine Siebkette aus drei Kondensatoren von je 0,01 μF mit zwischengeschalteten Widerständen von je 0,5 Megohm geglättet. Da im 220 kV-Gleichspannungskreis nur der Glühemissionsstrom des Elektronenstrahlrohres von 20 bis 50 μA fließt, ist die Glättung trotz verhältnismäßig geringer Gesamtkapazität sehr vollständig. Um ein Zwischenpotential von 110 kV für die mittlere Elektrode des Elektronenstrahlrohres zu erhalten, lädt ein drittes Ventil V_3 einen Kondensator von 0,03 μF auf, dem zur Verhinderung einer vom Elektronenstrahlrohr herrührenden Aufladung ein Ableitungswiderstand von 115 Megohm parallel geschaltet ist. An die Glättung dieses Zwischenpotentials werden keine besonderen Anforderungen gestellt. Zwischen die Zuführungskabel für 110 kV in erster und 220 kV in zweiter Stufe und die Elektroden des Strahlrohres sind jeweils weitere Schutzwiderstände geschaltet. Zur Vermeidung von Sprüherscheinungen wurden die Hochspannungsleitungen als außen polierte Rohre mit großem Durchmesser verlegt und alle Knotenpunkte der Schaltung durch große Sprühschutzkappen verkleidet, welche die Enden der Gleichrichterröhren, Kondensatoren und Hochohmwiderstände umgeben. Zur Spannungsberuhigung dient ein Magnetregler von 1,3 kVA-Leistung, der zwischen Netz und Hochspannungsgleichrichter geschaltet ist. Die Spannung kann stetig bis zum Höchstwert geregelt werden.

Das Übermikroskop ist ein übliches Siemens-Gerät (6), das jedoch mit Rücksicht auf die größeren Schlagweiten zwischen den Hochspannung führenden und den geerdeten Teilen eine größere Schutzwanne und ein aus zwei Beschleunigungsstufen bestehendes Elektronenstrahlrohr besitzt. Die Einzelstufen sind dabei analog dem schon früher beschriebenen Strahlerzeugungsrohr des serienmäßigen Gerätes (6) ausgebildet, jedoch sind innerhalb des Vakuums die Abstände zwischen den auf negativem Potential und auf Erdpotential liegenden Elektroden und deren Krümmungsradien nach Möglichkeit vergrößert. Die Politur der Elektrodenoberfläche muß von Zeit zu Zeit erneuert werden. Fig. 4 zeigt das zusammengebaute Elektronenstrahlrohr in der Schutzwanne. Mit einer ähnlichen, jedoch in allen Ab-

messungen etwas größeren und daher schwereren Ausführung des Elektronenstrahlrohres konnte in einer Stufe bei 135 kV mikroskopiert werden.

Die Brennweiten des magnetischen Hochspannungsmikroskops, mit denen z. B. die in Fig. 8b wiedergegebene Aufnahme gemacht wurde, betragen 3,2 mm im Objektiv und 1,8 mm im Projektiv bei einer Elektronenvoltgeschwindigkeit von 220 kV, während man nach den für Geräte mit elektrostatischen Linsen bisher be-

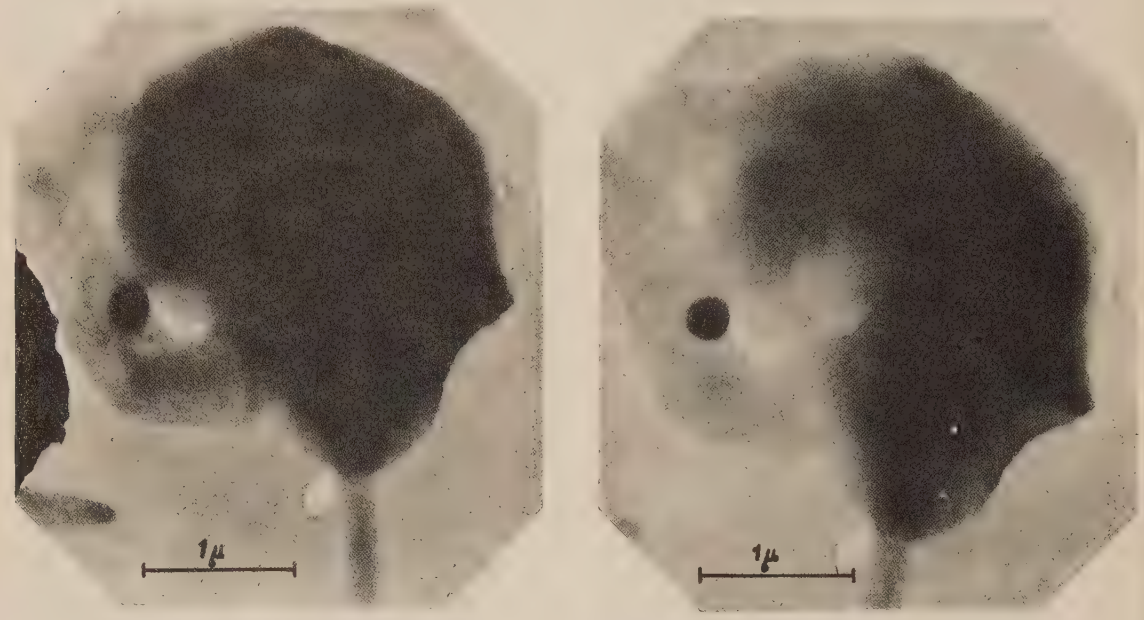
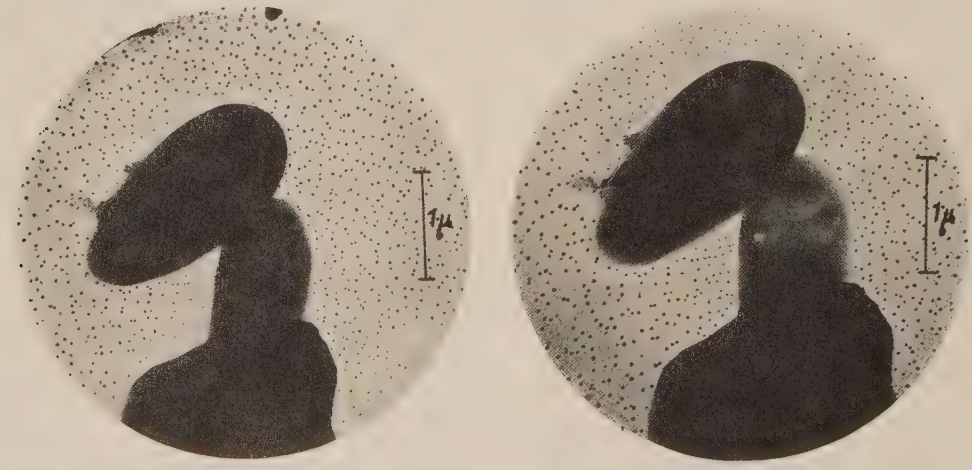


Fig. 7. Blutplättchen, el. opt. 15000 : 1; 60—185 kV.



a) b)

Fig. 8. Bakterienzellen, a) el. opt. 14000 : 1; 60 kV; b) el. opt. 15000 : 1; 220 kV.

kanntgegebenen Daten (7) bei einer Elektronengeschwindigkeit von 40—50 kV mit Brennweiten von 6,5 mm im Objektiv und von 3,5 mm im Projektiv arbeitet. Die Magnetlinsen des beschriebenen Übermikroskops erreichen daher bei 4- bis 5fach höherer Elektronenvoltgeschwindigkeit wegen ihrer nur halb so großen Brennweiten — gleiche Länge des Strahlenganges zwischen Objekt und Endbild vorausgesetzt — eine linear 4fach größere Abb. im Endbild als die elektrostatischen Linsen. Der damit bei den bisher verwendeten und technisch vernünftigen Apparaturlängen erreichte Abbildungsmaßstab ist noch sinnvoll, da er noch unterhalb des för-

derlichen Abbildungsmaßstabes liegt, welcher etwa 100000:1 beträgt. — Je schneller die zum Mikroskopieren verwendeten Elektronen sind, um so entscheidender ist aus Gründen des technischen Aufwandes die Überlegenheit magnetischer Linsen. Auf diesen Sachverhalt wurde schon in einem auf der Physiker-Tagung 1936 gehaltenen Referat über das Durchstrahlungs-Elektronenmikroskop (8) wie folgt hingewiesen: „Das bisher und wahrscheinlich auch in Zukunft wichtigste Verfahren der eigentlichen Elektronenmikroskopie, d. h. für die Untersuchung beliebiger Gegenstände mittels Elektronenstrahlen, ist jedoch ebenso wie in der Lichtmikroskopie das Durchstrahlungsverfahren. Hier erhält man aus verschiedenen Gründen die besten Verhältnisse mit schnellen Elektronen. Als Linse kleiner Brennweite kommt für diese Elektronen nur das magnetische Objektiv in Frage."

Die folgenden Aufnahmen bringen einige Vergleiche zwischen Elektronen-Mikrogrammen, die mit stark verschiedener Spannung aufgenommen sind. In den Unterschriften sind die Angaben über die Abbildungsmaßstäbe und die verwendeten Strahlspannungen enthalten. Fig. 5 zeigt an Serpentinasbest, daß mit der Spannungserhöhung die Übereinanderlagerung zahlreicher Einzelfasern in einem fibrillaren System erkennbar wird. In Fig. 7 ist ein Blutplättchen eines Kranken mit thrombopenischer Purpura (9) wiedergegeben, in dem durch die Abb. bei hoher Spannung erstens der physiologisch eintretende, vakuolige Zerfall des Hyaloplasmas und zweitens der pathologische Befund einer mangelhaften Ausbildung des Granulomers sichtbar wird. Fig. 6 zeigt den von A. Lembke und H. Ruska (10) auf anderem Wege erschlossenen zweiphasigen Aufbau der Granula des Tuberkelbazillus in direkter Darstellung durch die höhere Strahlspannung. Fig. 8 schließlich zeigt einige Bakterienzellen a) bei niederer und b) bei besonders hoher Strahlspannung. Obwohl in der Durchstrahlbarkeit der Objekte zwischen beiden Bildern deutliche Unterschiede festzustellen sind, genügen offenbar selbst 220 kV schnelle Elektronen noch nicht, um die dichtesten Bereiche der Zellen noch völlig aufgehellt abzubilden.

Aus der Gesamtheit unserer bisherigen Aufnahmen ergibt sich der Eindruck, daß die Gradationskurven etwa nach Fig. 9 verlaufen, d. h. nach der Abszisse zu hohl gekrümmt sind, eine Feststellung, die in einem früheren Zeitpunkt (4, 1) zwar schon ins Auge gefaßt wurde, jedoch noch nicht sicher getroffen werden konnte. Dieser

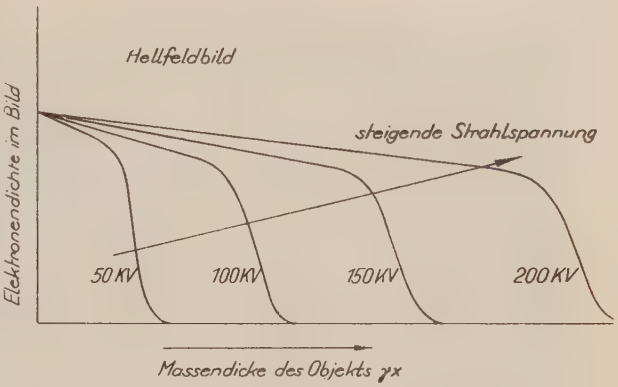


Fig. 9. Qualitativer Verlauf der Gradationskurven bei verschiedener Elektronengeschwindigkeit.

Verlauf der Gradation ist insofern günstig, als der Nachteil, den die sonst erwünschte hohe Strahlspannung für die Darstellung geringer Kontraste hat, wegen der geringen Unterschiede in der Anfangsneigung der Kurven nur klein ist und daher für die Praxis wenig ins Gewicht fällt. Die Entwicklungsrichtung der Elektronenmikroskopie zu sehr hohen Spannungen erscheint daher besonders lohnend.

Zusammenfassung.

Es wird ein Durchstrahlungs-Elektronenmikroskop mit magnetischen Linsen und zweistufigem Strahlerzeugungsrohr für eine Elektronenvoltgeschwindigkeit von 220 kV beschrieben und an einigen, mit verschiedenen Strahlspannungen aufgenommenen Mikrogrammen identischer Objekte die erreichte Verbesserung der Objektdurchdringung sowie der qualitative Verlauf der Gradationskurven gezeigt.

Schrifttum.

1. B. v. Borries und E. Ruska, Erg. exakt. Naturwiss. **19**, 237 (1940).
2. E. Ruska, Z. Physik **87**, 597 (1934).
3. M. v. Ardenne, Z. Physik **108**, 338 (1939).
4. B. v. Borries und E. Ruska, Z. Physik **116**, 249 (1940).
5. E. Kinder, Z. techn. Physik **21**, 222 (1940).
6. B. v. Borries und E. Ruska, Siemens-Z. **20**, 217 (1940).
7. H. Mahl, Kolloid-Z. **91**, 105 (1940).
8. E. Ruska, im Buch: Beiträge zur Elektronenoptik (Leipzig 1937), S. 52.
9. Über normale Blutplättchen und ihren Zerfall vgl. C. Wolpers und H. Ruska, Klin. Wschr. **18**, 1077 (1939); über pathologische Befunde C. Wolpers, Dtsch. med. Wschr. **1941** (im Druck).
10. A. Lembke und H. Ruska, Klin. Wschr. **19**, 217 (1940).

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Danzig-Langfuhr, dem Forschungslaboratorium I der Siemenswerke und dem Laboratorium für Übermikroskopie der Siemens & Halske A.-G., Berlin

Über eine temperaturbeständige und haltbare Trägerschicht für Elektroneninterferenzaufnahmen und übermikroskopische Untersuchungen.

Von Georg Hass und Helmut Kehler. (Eingegangen am 21. März 1941)

Elektroneninterferenzversuche im durchgehenden Strahl sowie elektronenübermikroskopische Untersuchungen mit Hilfe des Durchstrahlungsmikroskops können bekanntlich nur an sehr dünnen Präparaten (dünner als 10^{-5} cm) durchgeführt werden. Da sich nur wenige Stoffe in so geringer Schichtdicke haltbar herstellen lassen, werden die meisten Präparate auf dünne Trägerfolien aufgebracht. Als Material für Trägerfolien sind nur solche Stoffe geeignet, die sich bequem in sehr dünnen und haltbaren Schichten herstellen lassen und deren Beugungs- und Strukturbild bei Interferenzversuchen und übermikroskopischen Abbildungen nicht stört. Besonders geeignet sind in dieser Hinsicht dünne Kollodium- oder Celluloidhäutchen, die von Kirchner[1]) zuerst mit Erfolg als Trägerfolien benutzt wurden und heute hierfür fast ausschließlich Verwendung finden. Bei Substanzen, die jedoch absichtlich oder unabsichtlich höheren Temperaturen ausgesetzt werden, sind solche Kollodiumträger wegen ihrer geringen Temperaturbeständigkeit unbrauchbar. In solchen Fällen benutzt man z. B. Glimmerfolien[2]) als Unterlage, die sich jedoch nur sehr unbequem und auch nur wesentlich dicker als Kollodiumfolien herstellen lassen, so daß die Glimmerinterferenzen oft die zu untersuchende Erscheinung weitgehend überdecken.

Als Trägerfolien für Substanzen, die Temperaturbehandlungen ausgesetzt werden sollen, haben sich bei uns Aluminiumoxydschichten als besonders geeignet erwiesen, da sie sich bequem und mit gut reproduzierbaren Eigenschaften in denselben Stärken wie Kollodiumhäutchen herstellen lassen und sich selbst in größeren Flächen als sehr haltbar und temperaturbeständig gezeigt haben. Zu ihrer Herstellung wird zunächst metallisches Aluminium in geeigneter Weise oxydiert und die gewünschte Oxydhaut nach den z. B. bei Evans[3]) beschriebenen Methoden vom Grundmetall abgelöst. Das Interferenzbild derartiger Aluminiumoxydschichten zeigt nur verwaschene Ringe (Fig. 1) und ändert sich selbst bei mehrstündigem Tempern auf 500° C in Luft wie in Vakuum nicht. Die Eigeninterferenzen des Aluminiumoxydträgers stören im allgemeinen nicht, da sie gegenüber den aufgebrachten Substanzen praktisch zurücktreten. Fig. 2 zeigt z. B. das Beugungsbild einer bei Zimmertemperatur auf einen Aluminiumoxydträger aufgedampften Antimonschicht und Fig. 3 gibt die Aufnahme einer bei 200° C aufgedampften Aluminiumschicht wieder, die aus besonders großen, jedoch nicht orientierten Kriställchen besteht. Über weitere Versuche dieser Art wird demnächst ausführlich berichtet werden.

Bei der Übermikroskopie sind die Anwendungsmöglichkeiten der allgemein bisher benutzten Kollodiumfilme in gewisser Beziehung begrenzt. So sind vor allem solche Untersuchungen unmöglich, bei denen die Präparate vor und nach einer Temperaturbehandlung übermikroskopisch beobachtet werden sollen. Auch Versuche an ausgedehnten Präparaten und an Objekten, die in längerer Zeit ihre Lage auf der Trägerfolie nicht verändern dürfen (z. B. bei stereoskopischen Aufnahmen), sind mit Kollodiumhäutchen schwierig durchzuführen, da die Kollodiumschicht bei der üblichen Belastung durch die Elektronen sich leicht verzieht und einreißt. Die Durchführung derartiger Aufgaben erleichtert der Aluminiumoxydträger, dessen geringe Eigenstruktur auch bei den meisten übermikroskopischen Untersuchungen nicht wesentlich stört, zumal sie neben dem aufgebrachten Präparat oft ganz verschwindet. Die Fig. 4, 5 und 6 zeigen übermikroskopische Aufnahmen von Aluminiumoxydträgern allein und mit aufgedampften Metallschichten. Man sieht deutlich, daß die geringe Eigenstruktur des Aluminiumoxydhäutchens neben der Struktur einer aufgedampften Metallfolie ganz verschwindet. Zum Vergleich gibt Fig. 7 die Aufnahme einer entsprechenden Metallschicht auf Kollodium wieder. Als Beispiel der Verwendung des Aluminiumoxydfilms für beliebige Objekte zeigt schließlich

[1]) F. Kirchner, Naturwiss. **18**, 707 (1930).

[2]) O. Eisenhut und E. Kaupp, Z. Elektrochem. **37**, 466 (1931).

[3]) U. R. Evans, Korrosion, Passivität und Oberflächenschutz von Metallen (Berlin 1939), S. 55 u. f.

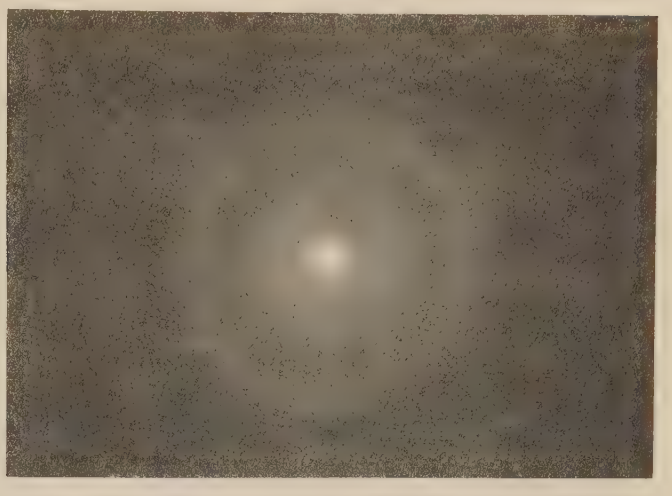


Fig. 1 (B 3949/41).
Beugungsbild einer Aluminiumoxydfolie.

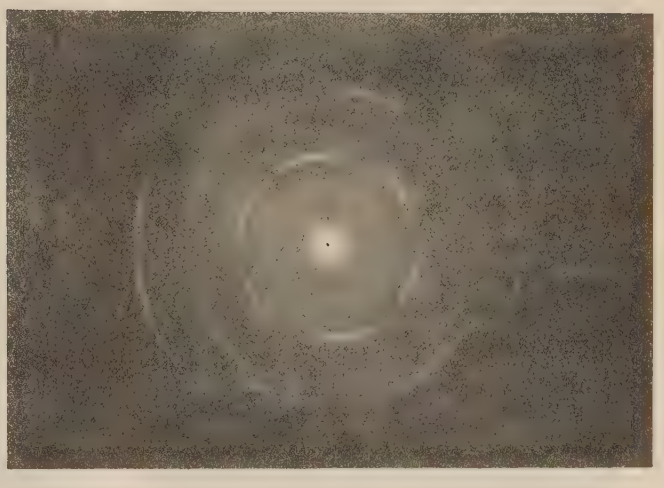


Fig. 2 (B 3739/40).
Antimon auf Aluminiumoxydfilm aufgedampft.

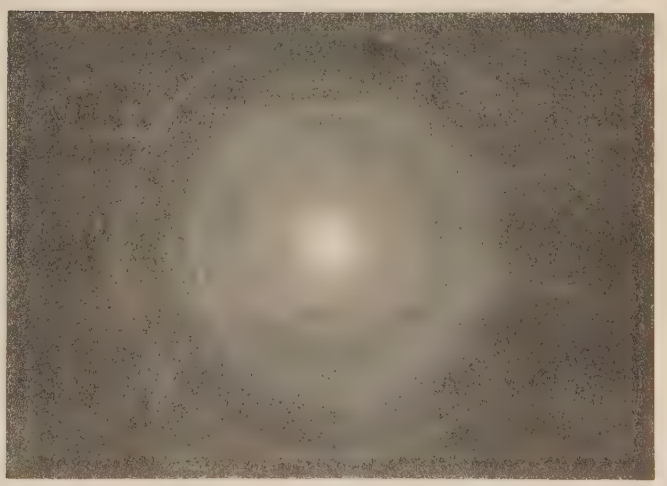


Fig. 3 (B 3950/41).
Aluminium auf erwärmtem Aluminiumoxydfilm (200° C) aufgedampft.

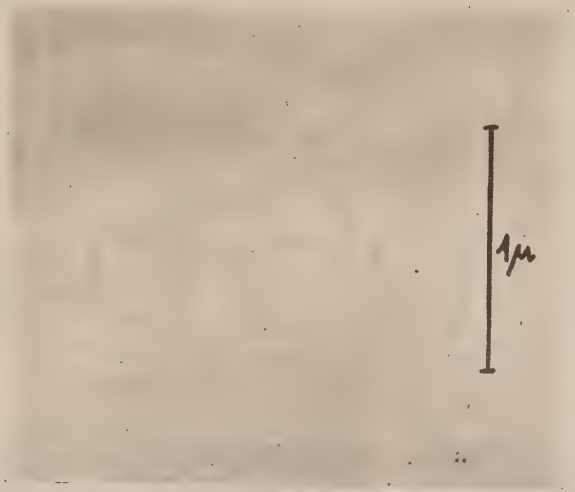


Fig. 4 (B 3958/40). Aluminiumoxydträger. El-optisch 32000 : 1.

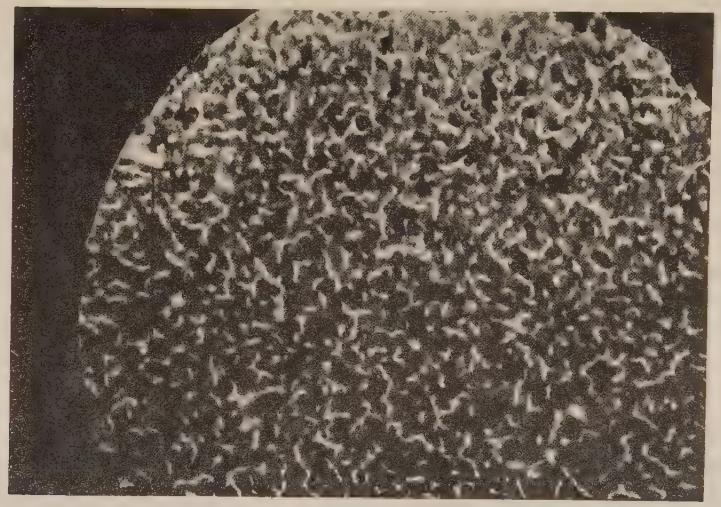


Fig. 5 (A 6311/40). Dünne Silberschicht auf Aluminiumoxydträger. El-optisch 32000 : 1.

Fig. 6 (B 6317/40). Dickere Silberschicht auf Aluminiumoxydträger. El-optisch 32000 : 1.

Fig. 7 (B 3629/40). Dickere Silberschicht auf Kollodiumträger. El-optisch 30000 : 1.

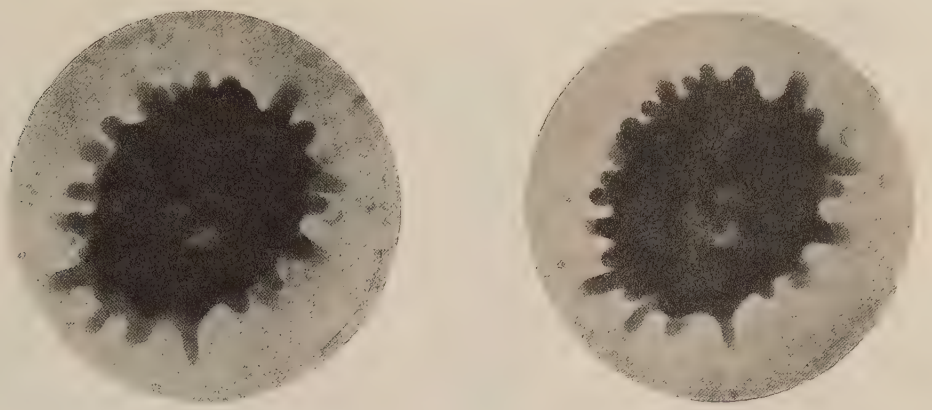


Fig. 8 (A 4449/40, A 4451/40). Stereoaufnahme eines „stechapfelförmigen" roten Blutkörpers.

Fig. 8 die Stereoaufnahme eines stechapfelförmigen roten Blutkörperchens[4]).

[4]) Herr H. Ruska, der uns diese Aufnahme überlassen hat, wird demnächst an anderer Stelle über die Verwendung der Al-Filme in der Übermikroskopie, insbesondere auch für die Zwecke der Mikroveraschung, berichten.

Aus dem Physikalischen Laboratorium der I. G. Farbenindustrie A. G., Frankfurt a. M.-Höchst.

Übermikroskopische Untersuchung des Zusammenhangs zwischen Deckkraft und Kristallgröße bei Pigmenten.

Von F. Schmieder (Frankfurt a. M.-Höchst).

(Eingegangen im Februar 1941)

Die Deckkraft von Pigmenten hängt von der Größe ihrer Einzelteilchen ab[1]). Sind die Einzelteilchen relativ grob, etwa einige zehn μ oder mehr im Durchmesser, so weiß man, daß durch Herabsetzen der Teilchengröße die Deckkraft erhöht werden kann. Man wird jedoch bei dem Versuch, etwa durch fortgesetzte Mahlung der Pigmente die Deckkraft immer weiter zu steigern, in den meisten Fällen schließlich wieder zu einer Abnahme der Deckkraft gelangen. Die Tatsache, daß bei zunehmendem Zerteilungsgrad die Deckkraft wieder abnimmt, ist verständlich, da bei der feinsten Zerteilung, die erreichbar ist, der kolloiden oder molekularen Lösung, klare Durchsichtigkeit erreicht wird. Die Abnahme der Deckkraft mit zunehmendem Zerteilungsgrad beruht auf dem gegenüber der Brechung und Reflexion des Lichtes an den Teilchen immer stärker überwiegenden Einfluß der Beugung, wenn die Teilchengröße die Wellenlänge des Lichtes erheblich unterschreitet[2, 3]).

[1]) H. Wagner, Die Körperfarben, 2. Auflage (Stuttgart 1939), 42f.

[2]) Vgl. Wo. Ostwald, Kolloidchem. Beih. **32**, 21ff. (1930).

[3]) G. Mie, Ann. d. Phys. **25**, 377 (1908).

Will man im Hinblick auf die Deckkraft die Teilchengröße eines Pigmentes bestimmen, so

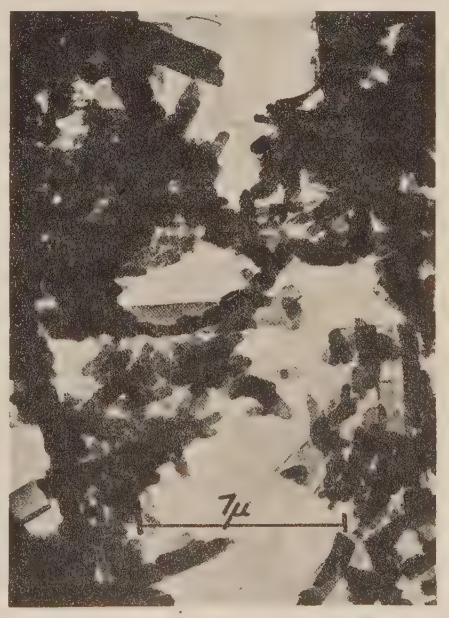


Fig. 1. Azopigment. Handelsware 27000:1.

Fig. 2. Aufnahme der Aufstrichplatte von 4 Proben eines Azopigments. Die Deckkraft nimmt von a nach d stufenweise ab.

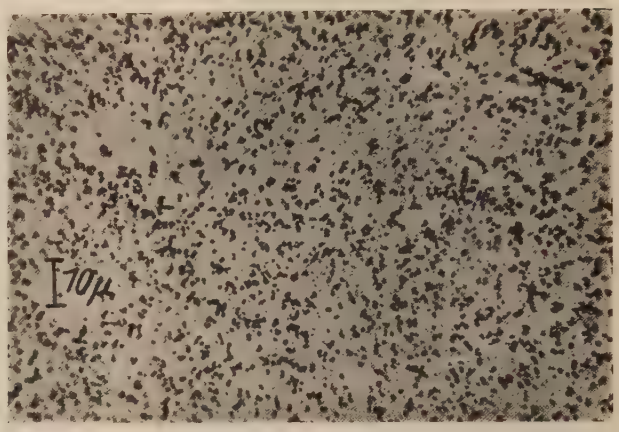


Fig. 3. Azopigment im Lichtmikroskop 600:1. (Gleiche Probe wie Fig. 4a.)

läßt sich das für gröbere Teilchen, etwa bis herab zu der dem Maximum der Deckkraft entsprechenden Teilchengröße, meist gut mit dem Mikroskop durchführen. Pigmente jedoch, bei denen für das Handelsprodukt nicht die maximale Deckkraft angestrebt wird, sondern die auf eine bestimmte Lasur eingestellt werden, wie es z. B. für Mehrfarbendruck notwendig ist, bestehen in ihrer Hauptmasse aus so feinen Teilchen, daß deren Größe nicht mehr mit dem gewöhnlichen Mikroskop bestimmt werden kann, weil dessen Auflösungsvermögen unterschritten ist. Es ist daher beim Vorliegen derart kleiner Teilchen häufig nicht möglich, den Zusammenhang zwischen Deckkraft und Teilchengröße durch mikroskopische Beobachtung im Hellfeld zu ermitteln. Bedenkt man noch, daß bei der mikroskopischen Untersuchung Agglomerate Anlaß zu Täuschung geben können, so wird verständlich, daß auch die Beobachtung im Dunkelfeld des Ultramikroskops nicht immer widerspruchsfreie Ergebnisse liefern kann.

Es war nun von großem Interesse, mit dem neu geschaffenen Elektronen-Übermikroskop[4]), dessen Auflösungsvermögen in den meisten Fällen die Pigmentteilchen direkt zu sehen gestattet, den Zusammenhang zwischen Teilchengröße und Deckkraft zu untersuchen. Im folgenden sind Ergebnisse solcher Untersuchungen an einigen Azopigmentfarbstoffen als Beispiel beschrieben.

[4]) Für die vorliegende Untersuchung wurde das Siemens-Übermikroskop benutzt; vgl. z. B. B. v. Borries und E. Ruska, Wiss. Veröff. a. d. Siemenswerken **27**, 99 (1938) und Z. wiss. Mikroskopie **56**, 317 (1939).

Zur Aufnahme im Übermikroskop wurden die Farbstoffe sofort nach der Herstellung noch feucht vom Filter in stark verdünnter wässeriger Suspension aufgeschwemmt und dann auf die als Objektträger dienende Folie aus Nitrozellulose[5]) aufgebracht.

Fig. 1 ist eine Aufnahme des handelsüblichen Produkts eines verlackten Azopigments in der Vergrößerung 27000:1. Der Farbstoff kommt in ziemlich lasierender Form in den Handel. Das Bild läßt erkennen, daß der Farbstoff aus überraschend gut ausgebildeten Kristallen besteht, deren Erkennung im gewöhnlichen Mikroskop nicht gelungen war. Aus dem Bild kann auf die außerordentlich geringe Dicke der Kristalle geschlossen werden, bei denen an einigen Stellen mehrfache gegenseitige Überdeckungen sich noch als gut durchstrahlbar erweisen.

Von diesem Farbstoff standen für die vorliegende Untersuchung 4 Proben (a—d) mit abgestufter Deckkraft zur Verfügung. Fig. 2 zeigt eine photographische Aufnahme der für die koloristische Prüfung verwendeten Aufstrichplatte mit den Leinölanreibungen der 4 Proben. Man erkennt, daß die Deckkraft von a nach d stufenweise abnimmt. Fig. 3 zeigt eine Aufnahme der Probe a im normalen Mikroskop in der Vergrößerung 600:1. Man kann wohl Andeutungen einer Nadelstruktur erkennen, jedoch kann die Frage, ob es sich um Einzelteilchen oder Agglomerate handelt, nicht entschieden werden.

[5]) H. Ruska, Naturwiss. **27**, 287 (1939).

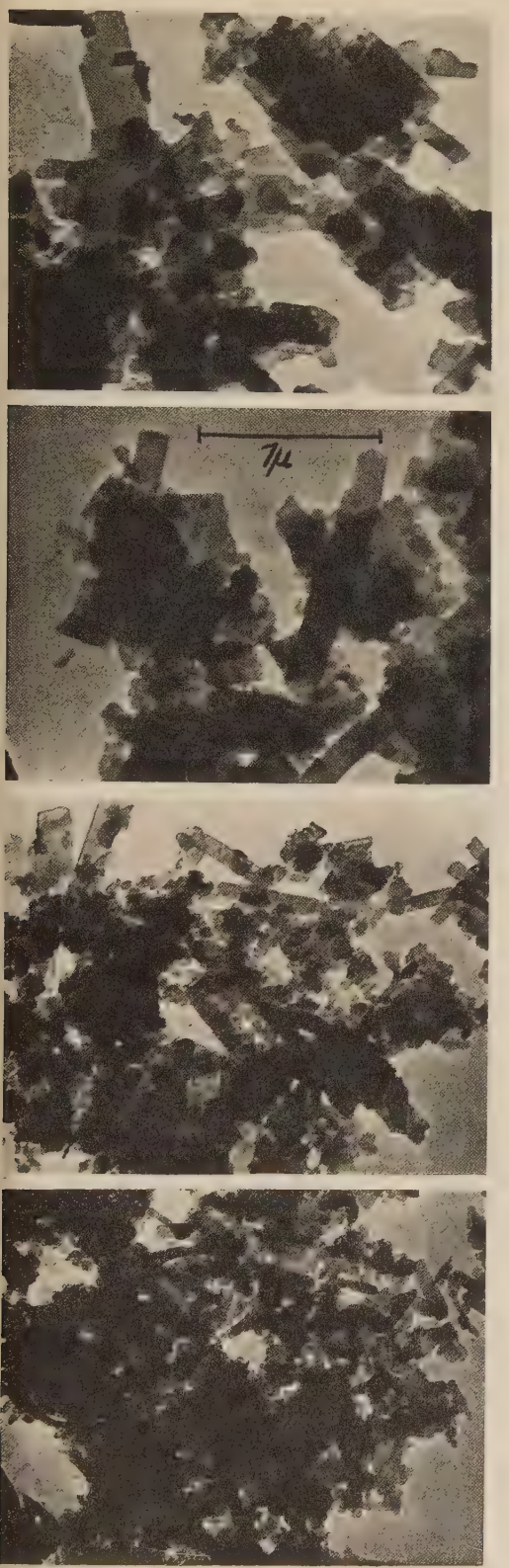


Fig. 4. Azopigment. Die Deckkraft nimmt von a nach d ab. 24000:1.

Die übermikroskopischen Aufnahmen sind in der Vergrößerung 24000 : 1 in der Fig. 4a—d wiedergegeben. Es ist ohne weiteres die Abnahme der Kristallgröße mit abnehmender Deckkraft zu ersehen.

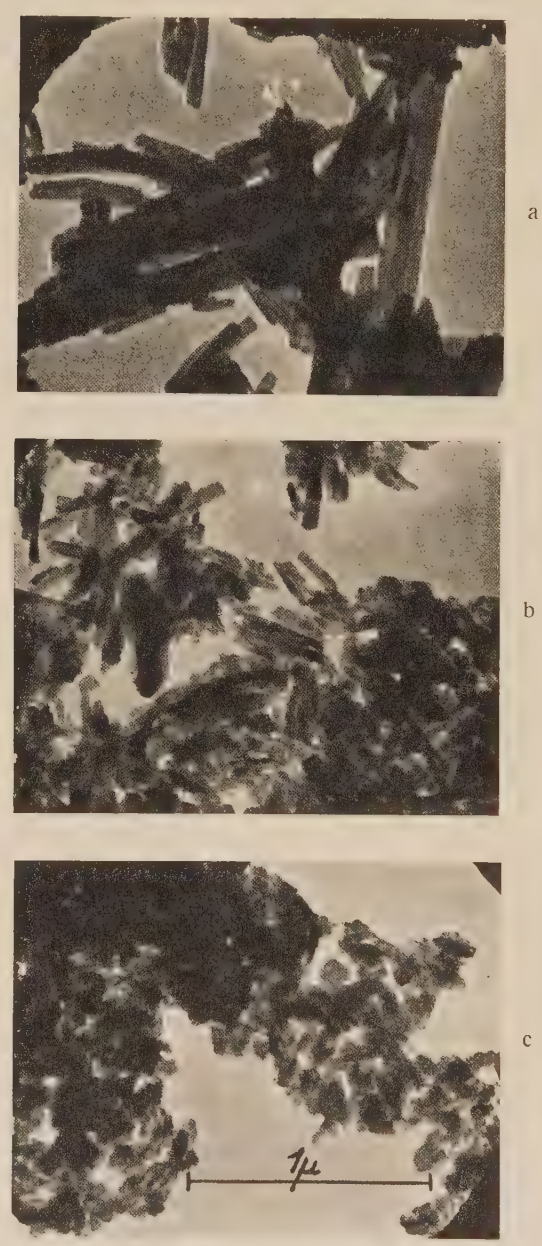


Fig. 5. Ein anderes Azopigment. Die Deckkraft nimmt von a nach c ab. 32000:1.

Von einem anderen Farbstoff, der sich mit verschieden abgestufter Deckkraft im Handel befindet, sind Aufnahmen von 3 Proben, die sich in der Deckkraft unterscheiden, in der Fig. 5a—c in der Vergrößerung 32000 : 1 wiedergegeben, wobei die Deckkraft von a nach c abnimmt. Auch hier ist sofort die Abnahme der Deckkraft mit abnehmender Teilchengröße zu erkennen.

Bei derartigen Untersuchungen von Pigmenten mit dem Übermikroskop ist die gegenüber dem Lichtmikroskop ungleich höhere thermische Beanspruchung der Objekte zu beachten, die einerseits durch die hohe Energiedichte der bestrahlenden Elektronen in der Objektebene und andererseits dadurch bedingt ist, daß die Objekte sich trocken im Hochvakuum befinden, so daß die Abführung der Wärme praktisch nur durch Strahlung erfolgen kann. Die in den obenstehenden Beispielen aufgeführten Farbstoffe sind als sulfosaure Salze relativ beständig. Hat man aber schmelzbare Pigmente zu untersuchen, so ist sorgfältig darauf zu achten, ob etwa Schmelzerscheinungen an den Objekten beobachtet werden. Es empfiehlt sich in jedem Falle, bei der Beobachtung mit möglichst schwacher Vergrößerung und dunklem Bild zu beginnen und das Augenmerk bei der Erhöhung der Bildhelligkeit auf derartige Erscheinungen zu richten.

Es ist so gelungen, auch recht empfindliche Pigmentfarbstoffe im Übermikroskop zu untersuchen. Fig. 6a ist ein Bild eines ziemlich deckenden Präparates eines solchen Farbstoffes in der Vergrößerung 10000 : 1, während Fig. 6b ein hochtransparentes Präparat des gleichen Farbstoffs darstellt, das entsprechend seiner geringeren Deckkraft wesentlich kleinere Kristalle aufweist. Über die Kristallnatur der Teilchen kann auch hier kein Zweifel bestehen. Fig. 7 zeigt das hochtransparente Präparat nochmals in der Vergrößerung 21500 : 1. Man sieht, daß der Farbstoff die durch die stärkere Vergrößerung bedingte erhöhte Belastung ohne Strukturänderung aushielt; der gröbere Farbstoff ist bei dieser Vergrößerung bereits ins Schmelzen gekommen.

Aus den Aufnahmen ist zu ersehen, daß eine volle Einheitlichkeit der Kristallgröße nicht vorliegt. Wie bei jeder mikroskopischen Untersuchung ist es auch hier erforderlich, eine sorgfältige Durchmusterung mehrerer Präparate in jedem Falle durchzuführen, wenn man ein einwandfreies Bild von der Durchschnittsgröße der vorliegenden Teilchen gewinnen will; bei der übermikroskopischen Untersuchung ist darauf

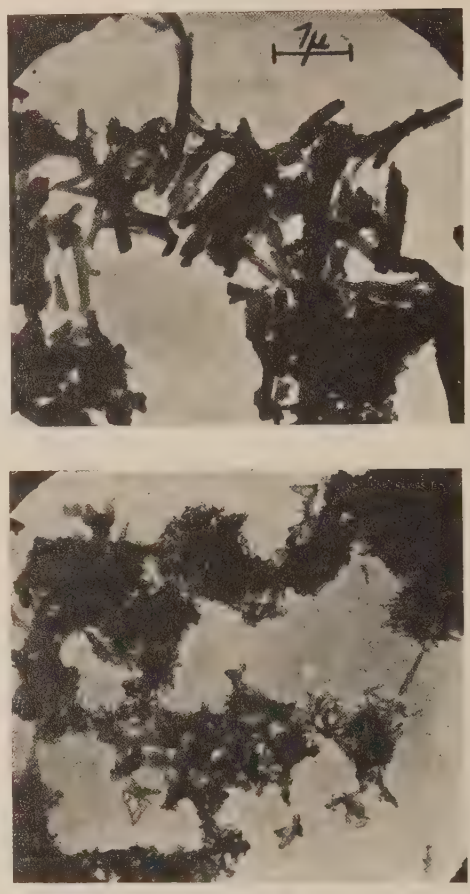


Fig. 6. Schmelzbares Pigment. a normale Handelsware; b hochtransparentes Präparat.

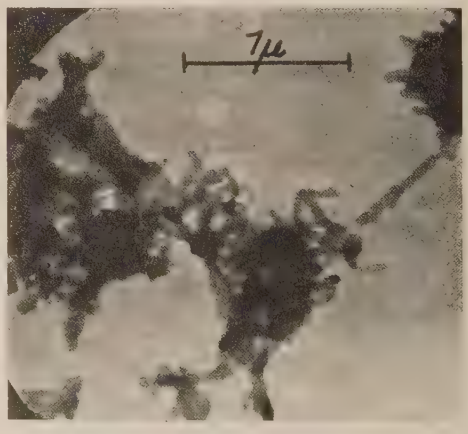


Fig. 7. Das hochtransparente Präparat von Fig. 6b in der Vergrößerung 21500:1.

ganz besonders zu achten, weil bei den starken Vergrößerungen das Bildfeld eine außerordentlich

kleine Ausdehnung, in unseren Bildern jeweils nur einige μ, hat.

Zusammenfassung.

Es gelingt mit Hilfe des Übermikroskops, die Teilchengröße von Pigmenten auch in dem Gebiet zu untersuchen, wo infolge Unterschreitung des Auflösungsvermögens des Lichtmikroskops ein Studium bisher nur mit indirekten Methoden möglich war und zu zeigen, daß hierbei die zu erwartende Abnahme der Deckkraft mit abnehmender Teilchengröße auftritt.

Die durch die starke Erwärmung der Objekte im Übermikroskop bedingte Schwierigkeit der Untersuchung schmelzbarer Pigmente läßt sich durch Anwendung geringerer Bildhelligkeit und schwächerer Vergrößerung in den meisten Fällen umgehen.

Aus der Abteilung für Angewandte Chemie, Chalmers Technische Anstalt, Göteborg (Schweden).

Über einen strukturempfindlichen photochemischen Effekt an Schichtgittersubstanzen.

Von J. Arvid Hedvall, P. Wallgren und S. Månsson (Göteborg, Schweden).)*

(Eingegangen im Januar 1941)

Einleitung.

Dem Einfluß der Struktur oder, allgemein gesprochen, der Gitterbauzustände auf die Reaktions- und Aktivitätseigenschaften der festen Stoffe gilt zur Zeit ein starkes Interesse. Einige der bedeutsamsten Untersuchungsergebnisse, die diese Probleme betreffen, seien zunächst kurz erwähnt.

Es gibt drei Arten von Gitterunregelmäßigkeiten, die für die chemische Aktivität eines festen Stoffes von Wichtigkeit sind. Schottky und C. Wagner[1]) haben die Theorie der reversiblen Gitterdefekte ausgearbeitet. Sie stützen sich dabei auf frühere Arbeiten vor allem von Fajans[2]), Frenkel[3]), v. Hevesy[4]), Jost[5]) und Smekal[6]). Diese Defekte entstehen durch die thermischen Schwingungen der Gitterteilchen und sind auf Teilchen großer Beweglichkeit oder auf wandernde Gitterlöcher, aus denen solche Teilchen sich entfernt haben, zurückzuführen, oder darauf, daß die normalen Ionen der Verbindungen durch Ionen von abweichender Struktur und Ladung ersetzt sind, oder auf stöchiometrische Anomalien[7]). Thermodynamisch betrachtet entsprechen die reversiblen Defekte immer Gleichgewichtszuständen der Kristalle. In letzter Zeit haben Wagner und seine Mitarbeiter gezeigt, daß die experimentell bestimmte Geschwindigkeit der Diffusionsvorgänge gut mit den nach dieser Theorie ermittelten Werten übereinstimmt. In Systemen, bei denen die reversiblen Defekte sehr stark ausgeprägt sind und nicht durch andere irreversible Strukturunregelmäßigkeiten beeinflußt werden, ist es möglich, den Ablauf chemischer Reaktionen zwischen festen Stoffen durch Wanderung von Ionen zu erklären und kinetisch zu verfolgen, z. B. bei

$$2\,AgJ + HgJ_2 = Ag_2HgJ_4.$$ [1])

Andererseits muß in sehr vielen Systemen, in denen feste Stoffe durch eine mehr oder weniger ausgeprägte chemische Aktivität charakterisiert sind, ohne Ionenleitfähigkeit zu besitzen, die Reaktionsfähigkeit anderen Partikelarten zugeschrieben werden. Dabei und auch in anderen Fällen spielen irreversible oder topochemische Störungen eine Rolle. Diese sind vor allem bei der Darstellung von Katalysatoren und Adsorbentien von Bedeutung.

*) Übersetzt von H. Kauffmann, Leipzig. — *Anmerkung der Schriftleitung. Das Ms. obenstehender Arbeit in englischer Sprache wurde von den Verfassern der Schriftleitung der Trans. Faraday Soc. im Januar 1940 zugesandt. Da das Heft, worin die Abhandlung erschien (angeblich Juni 1940), bisher nicht zugänglich ist, so daß auch die Verfasser nur die Sonderdrucke erhalten haben, wurde das Manuskript im Januar 1941 von den Verfassern an die Schriftleitung der Kolloid-Z. gesandt mit der Bitte, es auch in deutscher Sprache zu veröffentlichen. Obschon die Kolloid-Z. bekanntlich nicht Übersetzungen anderweitig erschienener Arbeiten veröffentlicht, hält die Schriftleitung im vorliegenden Falle eine Ausnahme von dieser Regel für gerechtfertigt.*

[1]) C. Wagner und W. Schottky, Z. physik. Chem. Abt. B **11**, 163 (1930); W. Schottky, Z. Elektrochem. **45**, 33 (1939); C. Wagner, Ber. Dtsch. keram. Ges. **19**, 207 (1938).

[2]) K. Fajans, Z. Kristallogr. **61**, 39 (1925); **66**, 321 (1928).

[3]) J. Frenkel, Z. Physik **35**, 652 (1926).

[4]) G. v. Hevesy, Geiger und Scheel, Handbuch Physik Bd. **13** (Berlin 1928), 286.

[5]) W. Jost, J. chem. Physics **1**, 466 (1933); Z. physik. Chem. Abt. B **32**, 1 (1936); Diffusion und chemische Reaktion in festen Stoffen (Dresden und Leipzig 1937).

[6]) A. Smekal, Geiger und Scheel, Handbuch Physik **24** (Berlin 1927), 795.

[7]) Vgl. W. Schottky, Z. Elektrochem. **45**, 33—72 (1939).

Während der letzten zwanzig oder dreißig Jahre erhaltene Ergebnisse haben gezeigt, daß gerade diese Art Struktureinfluß von großer Bedeutung ist für die Reaktionsfähigkeit und Oberflächenaktivität vieler praktisch wichtiger fester Stoffe[8]). Wir wissen jetzt, daß solche Störungen, die nicht Gleichgewichtszuständen entsprechen und welche daher einen Überschuß an Gitterenergie darstellen[9]), zurückgeführt werden können auf eine unvollständige Entwicklung des Gitters der betreffenden Substanz (oder kristallographischen Modifikation), in dem eine ursprüngliche Struktur zum Teil noch erhalten ist („Vererbungsfaktoren"), oder auch auf „eingefrorene" reversible Strukturen, die höheren Temperaturen entsprechen. Solche Zustände mangelhafter oder herkunftsbetonter Struktur lassen sich herbeiführen, indem die Stoffe bei solchen Temperaturen hergestellt oder behandelt werden, bei denen das Gitter zu starr ist, als daß die Partikeln in ihre Normallagen diffundieren könnten. Diese Art Aktivität verschwindet folglich, wenn die Starre des fraglichen Gitters nachzulassen beginnt. Wenn die Erhitzungsdauer der Geschwindigkeit der Strukturänderung angeglichen wird, ist es oftmals möglich, zu zeigen, daß die Reaktionsintensität eines Stoffes, dessen Aktivität von solchen Gitteranomalien abhängt, ein relatives Maximum bei Übergangstemperaturen verschiedener Art aufweist[11]).

Seitdem die systematische Untersuchung der Reaktionseigenschaften fester nichtmetallischer Stoffe begann — vor etwa 25 Jahren —, sind viele Reaktionen beschrieben worden, die in nichtleitenden Systemen oder bei so niedrigen Temperaturen verlaufen, daß es unmöglich scheint, den chemischen Austausch durch Wanderung von Ionen zu erklären, z. B.:

$$BaO + CaSO_4 = BaSO_4 + CaO$$
(bei etwa 370° C);

$$CaO + CuSO_4 = CaSO_4 + CuO$$
(bei etwa 515° C)[12]);

$$BaO + CoO \cdot Al_2O_3 = BaO \cdot Al_2O_3 + CoO$$
(bei etwa 350° C)[13]);

$$CaO, SrO + Ag_2SO_4 = Ca, SrSO_4 + 2\,Ag + O$$
(bei etwa 415° C);

(Umwandlungspunkt von Ag_2SO_4: 411° C)[14])

und andere ähnliche Reaktionen, die bei einem Umwandlungspunkt einer der Komponenten verlaufen[15]), z. B. die Bildung von festen Lösungen oder von Silikaten in Pulvermischungen, die Quarz enthalten und bei dessen Umwandlungspunkten (575° C, $\alpha \rightleftarrows \beta$; etwa 870° C, α-Quarz-Kristobalit) erhitzt werden[16]). Solche Systeme zeigen, daß ein Transport reagierender Substanz im festen Zustand auch durch andere Teilchen als Ionen ausgeführt werden kann[17]).

Dies ist verständlich, wenn wir uns daran erinnern, daß nicht nur die Beweglichkeit, sondern auch der Charakter der Teilchen an inneren oder äußeren Grenzflächen oder in unvollständigen Reaktionsfilmen mehr oder weniger von den Verhältnissen des normalen inneren Gitters abweichen. Zweifellos sind einige Erscheinungen dieser Art eng verknüpft einerseits mit dem Platzwechsel derjenigen Atomkomplexe vom Anhydridtypus, deren Bildung dem thermischen Zusammenbruch der Gitter der Salze der Sauerstoffsäuren vorangehen muß, und andererseits verknüpft mit der chemischen Aktivität solcher Dipole vom molekularen Typus, wie sie in Adsorptionsfilmen auf Metallen beobachtet wurden[18]).

Tatsächlich scheint es kaum aussichtsreich, eine allgemeine Erklärung für den Reaktionsmechanismus fester Stoffe zu finden. Offenbar können auch die Verhältnisse stark variieren, nicht nur bei den verschiedenen Systemen, sondern auch bei der Bildung des gleichen Reaktionsproduktes in verschiedenen Temperaturintervallen. Dazu kommt noch, daß man den topochemischen Einfluß der wechselnden Darstellungsarten der reagierenden Stoffe und der Reaktionsbedingungen im allgemeinen in Betracht ziehen muß.

Auch die dritte Gruppe von Gitteränderungen kann die physikalisch-chemische Aktivität beeinflussen. Wir sind nicht ausschließlich auf den Einfluß der Wärme auf das Gitter angewiesen. Wie bereits vor einigen Jahren gezeigt wurde, besteht auch ein Zusammenhang zwischen den magnetischen oder elektrischen Eigenschaften einer Substanz und ihrer chemischen Aktivität. Bei sehr vielen Kombinationen von Katalysator und Substrat konnten wir eine abrupte Änderung im Katalysatoreffekt ferromagnetischer

[8]) J. A. Hedvall, Reaktionsfähigkeit fester Stoffe (Leipzig 1938); Chem. Reviews **15**, 139 (1934).
[9]) R. Fricke, Z. Elektrochem. **40**, 630 (1934); **45**, 254 (1939).
[10]) G. Hüttig, S.-B. Akad. Wiss. Wien **7**, 648 (1936).
[11]) J. A. Hedvall, Reaktionsfähigkeit fester Stoffe (Leipzig 1938), 141.
[12]) J. A. Hedvall, ibid. S. 68.
[13]) J. A. Hedvall, ibid. S. 197.
[14]) J. A. Hedvall, ibid. S. 73.
[15]) J. A. Hedvall, ibid. S. 127.
[16]) J. A. Hedvall, ibid. S. 212.
[17]) J. A. Hedvall, ibid. S. 132.
[18]) J. A. Hedvall, ibid. S. 69; J. H. de Boer und E. J. E. Verwey, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **443**, 675 (1936); C. Wagner, Tekn. Samf: s. Handl. (Göteburg) **1939**, Nr. 3, 199.

Stoffe (Curie-Punkt) feststellen[19]). Zur Zeit noch laufende Untersuchungen zeigen, daß die Aktivierungsenergie im paramagnetischen Zustand oberhalb des Curie-Punktes größer als bei dem ferromagnetischen Gitter ist[20]). Nun ist die katalytische Ausbeute, ohne Ausnahme, größer oberhalb des Curie-Punktes, was sich also nur unter der Annahme deuten läßt, daß die entsprechende Unordnung der Elementarmagneten es einem größeren Teil der Oberfläche möglich macht, als katalysierende Zentren zu wirken, als im ferromagnetischen Zustand mit geringerer Zahl aber höherer Aktivität der Zentren.

Das elektrische Analogon zu diesem magnetokatalytischen Effekt ist ebenfalls gefunden worden. Viele organische Substanzen erleiden bei bestimmten Temperaturen eine Umlagerung der elektrischen Felder ihrer Moleküle, ohne daß eine Änderung der kristallographischen Struktur eintritt, durchaus im Einklang mit der Änderung der erwähnten magnetischen Eigenschaften. Es war zu erwarten, daß Veränderungen dieses Typs auch die chemische Aktivität der fraglichen Stoffe beeinflussen. Versuche, die mit Pastillen von Seignette-Salz ausgeführt wurden, haben gezeigt, daß sich die Lösungsgeschwindigkeit bei 22° plötzlich ändert[21]). Oberhalb dieser Temperatur scheinen die polaren Kräfte der OH-Radikale eine Verstärkung des Gitters und damit eine Verringerung der chemischen Aktivität der Oberfläche[22]) oder zumindest bestimmter Kristallflächen zu bewirken.

Neuere Untersuchungen haben ergeben, daß die Bestrahlung fester Stoffe Effekte bewirken kann, die nicht mit denen, die üblicherweise als photochemische Aktivierung bezeichnet werden, gleichgesetzt werden können, welche wirkliche chemische Änderungen in der Substanz oder in einem Absorptionsfilm mit Hilfe von angeregten Elektronen hervorrufen.

Hedvall und Mitarbeiter haben gefunden, daß sich auch die chemische Aktivität der Oberfläche selbst mit Hilfe absorbierbarer Bestrahlung beeinflussen läßt. Derartige Effekte müssen zurückgeführt werden auf die Tatsache, daß die Anregung von Gitterteilchen — dadurch, daß Elektronen auf höhere Niveaus gehoben werden — die Bindungskräfte des Gitters und somit auch die Aktivität der Oberfläche verändert. Infolgedessen können Adsorptionsgleichgewichte zwischen festen und gelösten Stoffen durch Bestrahlung verschoben werden[23]). Die Belichtung kann — verglichen mit der Adsorption in Dunkelheit — die pro Oberflächeneinheit adsorbierte Menge entweder erhöhen oder auch verringern[24]).

Bestrahlungsversuche mit Kadmiumjodid.

Die oben erwähnten Erfahrungen legten die Vermutung nahe, daß Stoffe mit Faser- oder Schichtgittern auf verschiedenen Oberflächen verschiedene Lichtempfindlichkeit besitzen würden. Man könnte annehmen, daß die parallel zu den Schichten liegenden Oberflächen, da sie ja dicht mit Partikeln besetzt sind, die durch starke Kräfte zusammengehalten werden, gegen Einwirkungen dieser Art stabiler sein sollten als die Prismenflächen, die sperriger mit lockerer gebundenen Atomen oder Ionen besetzt sind.

Als typische Verbindung dieser Art wählten wir CdJ_2. Dies wurde angewandt entweder a) in Form von Pastillen aus parallel zueinander liegenden Plättchen (Oberfläche etwa 2—3 mm²), so daß die Basisflächen des Zylinders aus den entsprechenden Flächen der Plättchen gebildet werden, oder b) als größere Einzelkristalle (Basisflächen etwa 6—7 mm², Höhe der Prismenflächen etwa 1—2 mm). Die Präparate wurden sorgfältig gereinigt, getrocknet und dann im Vakuumexsikkator aufbewahrt.

Das Gitter von CdJ_2 ist in Ketten oder Schichten aufgebaut:

$$\begin{matrix} J^- \\ Cd^{++} \\ J^- \end{matrix}$$

Es kristallisiert nach dem Typus C: 6[25]), mit einem Abstand von 3 Å zwischen den Cd- und den J-Ionen und 4,21 Å zwischen den J^--J^--Schichten[26]).

Während der Bestrahlung mit einer Quarzlampe befanden sich die Pastillen oder Kristalle in einem Quarzrohr, mit dem sie, wenn dies nötig war, gedreht werden konnten. Die Temperatur wurde während der Bestrahlung konstant auf 20° gehalten, der Abstand zwischen dem Quarzrohr und der Lampe betrug 15 cm. Damit die Versuche in verschiedener Atmosphäre ausgeführt werden konnten, konnte ein Gasstrom mit

[19]) J. A. Hedvall, Reaktionsfähigkeit fester Stoffe (Leipzig 1938), 162.
[20]) G. Cohn, Svensk. kem. Tidskr. **52**, 49 (1940).
[21]) J. A. Hedvall, Reaktionsfähigkeit fester Stoffe (Leipzig 1938), 171.
[22]) J. A. Hedvall, Atti X. Congr. internat. Chimica Roma **1938** II, 255, 268 (discuss. Wulff).
[23]) J. A. Hedvall, Reaktionsfähigkeit fester Stoffe (Leipzig 1938), 175.
[24]) J. A. Hedvall, G. Cohn, A. Assarsson und S. Berger, Nature **143**, 330 (1939); vgl. Kolloid-Z. **94**, 57 (1941).
[25]) Z. Kristallogr. Erg.-Bd. **2**, 247 (1928—32).
[26]) Z. Kristallogr. Erg.-Bd. **1**, 189 (1913—28).

konstanter Geschwindigkeit von 30 ccm/Min. durch das Rohr geführt werden. Wasch- und Trockenflaschen und U-Rohre mit P_2O_5 oder Flaschen mit Wasser, das mit Hilfe von Thermostaten auf der erwünschten Temperatur gehalten wurde, wurden benützt, um das fragliche Gas trocken, oder, falls gewünscht, auf einem definierten Feuchtigkeitsgehalt zu halten.

Es zeigte sich, in völliger Übereinstimmung mit unserer Annahme, daß Pastillen oder auch Einzelkristalle ohne Ausnahme sich nur an den Prismenflächen dunkel färbten, wenn sie in einer Atmosphäre von Luft, N_2 oder H_2 z. B. von normaler Feuchtigkeit bestrahlt wurden. Dieser Effekt war nach nur einer oder zwei Minuten zu beobachten. Die Basisflächen der zylindrischen Pastillen, die aus einer Anzahl von Kristallen bestanden, wurden nur an den Grenzen zwischen den verschiedenen Plättchen geschwärzt, wodurch ein Muster wie beim Ätzen entstand (Fig. 1). In O_2 unter gleichen Bedingungen wurden die Probekörper nicht dunkel, sondern verfärbten sich nur leicht gelblich.

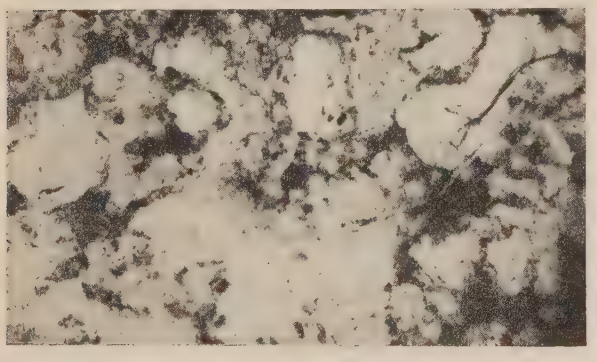


Fig. 1

Bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht, das von CdJ_2 nicht absorbiert wird (betreffs des Absorptionsspektrums von CdJ_2 siehe Fußnote 21), konnte keinerlei Effekt beobachtet werden, auch wenn die Bestrahlung während zwei Stunden fortgesetzt wurde. Daher hatte auch die Abblendung des gesamten sichtbaren Lichts von der Hg-Lampe durch ein „Schwarzfilter" keinen Einfluß, und bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen (Cu-Antikathode) ergab sich kein Effekt. Frühere Arbeiten über die photochemische Stabilität vieler Verbindungen, z. B. von Cu-[27]) und Ag-Halogeniden[28]) und ZnS[29]) haben gezeigt, daß die Anwesenheit von Wasserdampf eine notwendige Vorbedingung für die chemische Zersetzung durch Licht ist und daß schon Spuren von H_2O die Reaktionsgeschwindigkeit stark erhöhen können. Auch wir haben bei einer Reihe von Versuchen, die in sorgfältig getrockneten Gasen ausgeführt wurden, gefunden, daß unter solchen Umständen keine sichtbare Einwirkung auf die Präparate stattfand; sämtliche Oberflächen waren unverändert, selbst nach sehr langer Belichtungsdauer.

Bei anderen Versuchen wurden unter sonst gleichen Bedingungen Gemische von Stickstoff und Alkoholdampf über Kristalle von CdJ_2 geleitet. Eine sichtbare Wirkung des Lichtes findet nur dann statt, wenn der Dampf nicht sorgfältig getrocknet ist. Wie zu erwarten, setzt die Reaktion immer an Ecken, beschädigten Stellen und Kratzern ein.

Damit steht in Übereinstimmung, daß die photochemische Wirkung ultravioletten Lichts auf die Prismenflächen von CdJ_2 die Gegenwart zumindest von kleinen Wassermengen erfordert. Wie üblich ist der photochemische Vorgang, der als dunkle Verfärbung der Oberflächen beobachtet wird, nicht leicht im Detail zu beschreiben. Dennoch scheint es denkbar, daß der Mechanismus dem ähnelt, den Weiß[30]) für möglich hält, wenn ZnS unter Bedingungen, die denen in unseren Versuchen ähnlich sind, bestrahlt wird:

$$\underbrace{(Cd^{++} + 2\,J^-)\ HOH}_{\text{Adsorptionsfilm von } H_2O \text{ auf } CdJ_2} + h\nu = = J^- + J + H + OH^-;$$

$$\text{und } Cd^{++} + H = Cd^+ + H^+.$$

Es ist natürlich möglich, daß unter geeigneten Bedingungen die Zersetzung von CdJ_2 noch weiter gehen wird bis zur Bildung von molekularem J_2, H_2 und von metallischem Cd. Auch unter Bedingungen, die eine völlige Zersetzung des CdJ_2 begünstigen sollten, konnten wir aber niemals auch nur Spuren der betreffenden freien Elemente finden. Diese Versuche wurden wie folgt ausgeführt: Feines Pulver von CdJ_2 wurde in Rotation gehalten und 5 Stunden lang in einem Strom von feuchtem N_2, H_2 oder C_2H_4 bei Temperaturen zwischen 20 und 50° C bestrahlt. Die Gase wurden danach in kleinen Mengen geeigneter Lösungsmittel absorbiert. Nach langer Bestrahlung wurde die innere Wandung des Quarzrohrs, in dem das Pulver in Drehung gehalten wurde, ein wenig dunkler. Dennoch wurden keine

[27]) J. Plotnikow, Allgem. Photochem. (Berlin 1936), 430.

[28]) J. Plotnikow, ibid. S. 446, 451.

[29]) N. T. Gordon, F. Seitz und F. Quinlan, J. chem. Phys. **7**, 4 (1939).

[30]) J. Weiss, Trans. Faraday Soc. **34**, 902 (1938).

Spuren von freiem Jod oder Kadmium gefunden, auch ließ sich beim Behandeln dieses dunklen Films mit Säure keinerlei Wasserstoffentwicklung beobachten. Wasser oder wasserhaltige Lösungen brachten diese Färbung zum Verschwinden. Das war auch der Fall, wenn die bestrahlten Kristalle selbst so behandelt oder nach der Bestrahlung in feuchter Atmosphäre aufbewahrt wurden. Auch beim Schütteln des bestrahlten Pulvers mit einem organischen Lösungsmittel wurde kein freies Jod gefunden.

Diese Ergebnisse deuten darauf hin, daß der photochemische Vorgang im CdJ_2 bei einem Stadium haltmachen kann, in dem eine Oszillation in den CdJ_2-Ketten zwischen den Zuständen A, B und C stattfindet, die eine Schwächung der Bindungskräfte oder eine Lockerung des Gitters mit sich bringt.

J^-	J^-	J
Cd^{++}	Cd^+	Cd^+
J^-	J	J^-
A	B	C

Dabei zeigte sich kein Unterschied zwischen Pastillen oder Kristallen, die nach der weiter oben beschriebenen Weise behandelt waren, und solchen, die drei Tage lang auf 150° C gehalten worden waren. Dies mußte nämlich untersucht werden wegen der vermuteten Existenz zweier Modifikationen von CdJ_2[31]). Noch unveröffentlichte Untersuchungen von G. und B. Aminoff scheinen aber zu ergeben, daß nur eine einzige Modifikation existiert und daß die beobachteten Strukturänderungen durch Verschiebungen von Teilen der Gitterebenen sich deuten lassen[32]).

Damit ein derartiger photochemischer Vorgang verlaufen kann, müssen offensichtlich einerseits Valenzelektronen gegenwärtig sein, die sich leicht aus ihren normalen Niveaus entfernen lassen, und andererseits muß ein Adsorptionsfilm von Wasser sich bilden, in dem die Deformation der Wassermolekeln die Dissoziation in Ionen erleichtert.

Bezüglich der ersten Bedingung hat Werner[33]) festgestellt, daß CdJ_2 ein photoelektrischer Leiter ist und infolgedessen auch Elektronen besitzt, die durch Absorption von strahlender Energie leicht freigemacht werden können. Was die Bildung eines polarisierten Wasserfilms angeht, kann man vermuten, daß günstige Bedingungen für einen solchen Film an den Prismenflächen bestehen infolge ihrer ungesättigten Adsorptionskräfte.

Andere Beobachtungen scheinen sehr gut mit unserer Annahme übereinzustimmen, daß solche sperrig besetzte Kristallflächen, die Gitterebenen schneiden, besondere Adsorptionsaktivität besitzen. So hat Hofmann[34]) eine größere Adsorptionsaktivität an den Prismenflächen als an den Basisflächen beim Graphit gefunden, und Wolf und Riehl[35]) beobachteten, daß bei Graphitkristallen, die in emanationshaltiger Luft sich befanden, die Strahlung vor allem von diesen Oberflächen oder von Ecken oder Kristallfehlern emittiert wurde.

Vergiftung der Oberflächen gegen Wasseradsorption.

Da als bewiesen angesehen werden kann, daß der photochemische Effekt zurückzuführen ist auf eine Wechselwirkung zwischen locker gebundenen Elektronen und einem aktivierten Adsorptionsfilm von Wasser und daß das Zusammentreffen dieser Bedingungen, d. h. ihre Anpassung aneinander, so daß eine Wirkung des Lichts zustandekommt, nur an den Prismenflächen stattfindet, war es von Interesse zu untersuchen, ob der Effekt ausbleiben würde, wenn die Kristalle vorher mit Stoffen behandelt würden, die stärker adsorbiert werden als Wasser.

Die Auswahl dieser vergiftenden Stoffe geschah nach demselben Gesichtspunkt wie bei der Flotationstechnik, das heißt, die fraglichen Verbindungen sollten hohe Adsorptionsintensität gegenüber CdJ_2 und keine Affinität zu Wasser besitzen. Die Versuche wurden so ausgeführt, daß Dämpfe von Ölsäure, Stearinsäure, Thioglykolsäure, Allylsenföl, Benzol, Toluol, Phenol, Anilin, o-Toluidin, 1, 3, 4,-Xylidin und Pyridin zehn Minuten lang mit Hilfe eines Luftstromes bei der niedrigsten nur möglichen Temperatur über die Kristalle geleitet wurden. Während dieser Behandlung wurden die Kristalle natürlich nicht bestrahlt.

Diese Stoffe können eingeteilt werden in vier Gruppen, nämlich erstens, die reinen Fettsäuren (die als wasserabstoßend bekannt sind, aber wahrscheinlich keine starken Adsorptionskräfte gegenüber CdJ_2 besitzen); zweitens die beiden schwefelhaltigen aliphatischen Verbindungen, von denen man annehmen kann, daß sie höhere Adsorptionsaffinität gegen CdJ_2 besitzen; weiter Benzol, Toluol und Phenol, von denen kein großer Einfluß zu erwarten ist, und schließlich die zyklischen

[31]) Z. Kristallogr. Erg.-Bd. 3, 22, 282 (1933—35).
[32]) Mitteilung von Professor G. Aminoff (noch nicht veröffentlicht).
[33]) J. Werner, Z. Physik **57**, 219 (1929); cf. also E. Oeser, Z. Physik **95**, 699, 715 (1935).
[34]) U. Hofmann, Z. angew. Chem. **41**, 845 (1931).
[35]) P. U. Wolf und N. Riehl, Angew. Chem. **45**, 400 (1932).

Verbindungen mit NH_2- oder N-Gruppen, die einen wirksameren Vergiftungseffekt erwarten lassen infolge der Neigung von CdJ_2, mit Substanzen dieser Art stabile Komplexe zu bilden.

Bei der darauffolgenden Bestrahlung unter den gleichen Bedingungen wie vorher (feuchte Stickstoff-Atmosphäre), nur mit der Abänderung, daß immer zwei Kristalle oder Pastillen gleichzeitig bestrahlt wurden, von denen die eine nicht vergiftet war, um den Vergleich der Beobachtungen zu erleichtern, wurden die folgenden Ergebnisse erhalten. Wie zu erwarten war, hatte Phenol keinen Einfluß, weil der Adsorptionsfilm offensichtlich leicht durch Wasser verdrängt wird. Auch Benzol und Toluol hatten keinen Einfluß. Die Behandlung mit Fettsäuren dagegen zeigte deutliche Wirkung; die dunkle Verfärbung der unbehandelten Kristalle war, wie üblich, innerhalb einer Minute leicht zu beobachten, während die vergifteten viel länger weiß blieben. Selbst nach einer während 15 Min. oder länger fortgesetzten Bestrahlung bestand ein großer Farbunterschied zwischen den beiden Kristallen. Die allmähliche Schwärzung auch der vergifteten Kristalle ist wahrscheinlich auf die Zerstörung des Giftfilms durch das ultraviolette Licht zurückzuführen. Thioglykolsäure hat etwa die gleiche Wirkung wie die unsubstituierten Fettsäuren. Allylsenföl ist wirksamer; es verhindert einen merklichen Angriff des Lichtes für etwa 10 bis 15 Minuten. Die Zeit hängt ab von der Dauer der Vergiftungsbehandlung. Noch größere Effekte wurden mit Kristallen erhalten, die mit Anilin und mit 1, 3, 4-Xylidin behandelt worden waren und besonders mit o-Toluidin, das eine Einwirkung des Lichts noch nach zwei Stunden verhindert.

Wie schon obenerwähnt, genügt es nicht für eine wirksame Vergiftung, daß ein Teil des Moleküls intensiv adsorbiert wird. Der nach auswärts, vom Kristall gerichtete Teil soll am liebsten keine große Affinität zu Wasser besitzen. Deshalb zeigten auch Versuche mit Kristallen, die mit trockenem NH_3 behandelt worden waren, keinen guten Vergiftungseffekt. Gleichwohl wurden die Oberflächen nicht so gleichmäßig angegriffen wie zuvor, und zwar infolge Bildung eines Komplexes zwischen CdJ_2 und NH_3, die an Kratzern, Ecken oder beschädigten Stellen der Oberfläche ihren Ausgang nahm.

Als der wirksamste Stoff von allen untersuchten Giften erwies sich Pyridin. Wenn die Kristalle mit Pyridindampf behandelt und dann in Vakuumexsikkatoren getrocknet worden waren, blieben sie weiß, auch wenn sie in einer Atmosphäre von feuchtem Stickstoff während mehrerer Stunden der Bestrahlung ausgesetzt wurden.

Der Unterschied in der Giftwirksamkeit zwischen Anilin, Xylidin, o-Toluidin und Pyridin stimmt sehr gut überein mit dem Unterschied im chemischen Verhalten von CdJ_2 diesen Stoffen gegenüber, mit denen es Additionsprodukte bildet, wobei die Intensität der Reaktionen in der Reihenfolge von Anilin zum Pyridin hin wächst.

Die Reaktion mit Pyridin verdient eine etwas ausführlichere Beschreibung. Wird dieses in großem Überschuß angewendet, wird es von den Kristallen gierig absorbiert; dabei entwickelt sich eine beträchtliche Reaktionswärme und ein Aufquellen wie bei der Oxydation von Graphit zu Graphitsäure. Das Reaktionsprodukt bleibt fest, wenn das Verhältnis $C_6H_5N : CdJ_2$ nicht über 35 : 1 hinausgeht. Werden die Kristalle in einem Vakuumexsikkator aufbewahrt, verlieren sie den größeren Teil des Pyridins bis zur Einstellung eines Gleichgewichtes, das ungefähr der Formel $CdJ_2 \cdot 2\,C_5H_5N$ entspricht. Diese Verbindung ist unlöslich in Wasser.

Es ist interessant, daß $CdBr_2$ und $CdCl_2$ sich gegenüber Anilin, Xylidin, o-Toluidin und Pyridin in ähnlicher Weise wie CdJ_2 verhalten. CdF_2 dagegen zeigt ein anderes Verhalten.

Bestrahlungsversuche mit $CdBr_2$, $CdCl_2$ und CdF_2.

Nachdem gezeigt wurde, daß die photochemische Reaktion bei CdJ_2 durch das *Zusammenwirken von Struktur- und Adsorptionsfaktoren* ermöglicht wird, war es von Interesse, auch die anderen Cd-Halogenide von diesem Gesichtspunkt aus zu untersuchen. Die Versuche mit diesen wurden in genau der gleichen Weise ausgeführt.

$CdBr_2$ und $CdCl_2$ wurden auf genau die gleiche Weise aus wässerigen Lösungen umkristallisiert, wie bei der Darstellung von CdJ_2. Das bei den Versuchen verwandte CdF_2 war „Kahlbaum pro analysi".

$CdBr_2$ kristallisiert nach dem Typ C : 19[36]. Br^- Die Cd^{++}-Ketten bilden Ebenen, die den beim Br^- CdJ_2 vorliegenden ähnlich sind.

Der einzige Unterschied zwischen der CdJ_2-(C : 6) und der $CdBr_2$-Struktur besteht in der Korrelation der Anionen, die bei C : 6 eine hexagonale, bei C : 19 eine kubische Packung aufweisen[37]), und dann noch in dem verschiedenen Abstand zwischen den Ebenen. Dies erklärt

[36]) Z. Kristallogr., Erg.-Bd. **2**, 246 (1928—32).
[37]) Ibid. **1**, 742 (1913—28).

sich aus den Unterschieden im Volumen und in der Polarisierbarkeit der Anionen. Genau so wie beim CdJ_2 existiert auch hier noch eine andere „Modifikation", die sich augenscheinlich beim Pressen oder Zerreiben der Kristalle bildet und durch eine periodische Verschiebung von Gitterteilen zustande kommt[38]). Diese Struktur stellt eine Art Zwischenstruktur zwischen CdJ_2 (C : 6) und $CdBr_2$ dar. Sie kann in die normale (C : 19) durch Erhitzen auf etwa 200° übergeführt werden.

$CdCl_2$ gehört auch dem Typ C : 19 an und die Gitterdaten stimmen mit denen von $CdBr_2$ überein mit Ausnahme des verschiedenen Abstandes zwischen aufeinanderfolgenden Ebenen.

CdF_2 schließlich gehört einer ganz anderen Symmetrieklasse an, nämlich dem Fluorittyp C : 1[39]), und es kann deshalb von vornherein angenommen werden, daß das Verhalten von CdF_2 sich von dem der anderen Verbindungen von Grund aus unterscheidet.

Bei der Bestrahlung dieser Verbindungen in feuchtem Stickstoff färbte sich nur diejenige $CdBr_2$-Modifikation nach einer Belichtungsdauer von einigen Minuten dunkler, die dem CdJ_2 entspricht und durch Strecken der Kristalle erhalten wird. Bestrahlung in einer Atmosphäre von trokkenem Stickstoff hatte keine Wirkung. Wurde das $CdBr_2$ eine Stunde lang auf 200° erhitzt und auf diese Weise zu seinem normalen Bau zurückgebracht (ähnlich $CdCl_2$, C : 19), konnte unter den Versuchsbedingungen keine Wirkung der Bestrahlung beobachtet werden. In gleicher Weise blieb der Effekt aus bei $CdCl_2$ und natürlich bei CdF_2.

Selbstverständlich kann man nicht einfach behaupten, daß keine photochemische Einwirkung stattfindet, nur weil keine Farbänderung zu beobachten ist. Es mag sein, daß auch in den Schichtgittern der normalen Modifikationen von $CdBr_2$ und $CdCl_2$ eine schwächere Störung bewirkt wird, die keine Dunkelfärbung zur Folge hat.

Dennoch scheinen die Tatsachen, daß

1. mit CdJ_2 ein sichtbarer Effekt erhalten wird und ebenso, wenn auch nicht so stark, mit derjenigen Modifikation von $CdBr_2$, die als eine Kombination von C : 6 und C : 19 betrachtet wird,

2. an den Prismenflächen der stabilen $CdBr_2$- und $CdCl_2$-Modifikationen die Adsorptionsintensität merklich geringer ist als an denen von CdJ_2 — was auch eine schwächere Polarisation der adsorbierten Wassermolekeln wahrscheinlich macht —

3. die photoelektrischen Leitfähigkeiten von $CdBr_2$ und $CdCl_2$ kleiner sind [40]),

darauf hinzudeuten, daß die Bedingungen für eine strukturempfindliche photochemische Einwirkung beim CdJ_2 besonders günstig sind. Auch kann ein Unterschied zwischen CdJ_2 und den anderen Cd-Halogeniden a priori angenommen werden wegen des größeren Polarisationseffektes des Cd^{++} auf das J^-, das empfindlicher ist als Br^- und Cl^- (Fajans). Diese Ungleichheit entspricht den obenerwähnten Unterschieden in der Struktur.

Untersuchungen über die Lösbarkeit bestrahlter CdJ_2-Kristalle.

Es ist zu erwarten, daß Kristalle, deren Oberflächen durch Bestrahlung aktiviert worden sind, durch eine reagierende Substanz stärker angegriffen werden, als wenn sie nicht durch absorbierbare Wellenlängen bestrahlt worden sind.

Wir untersuchten deshalb die Lösungsgeschwindigkeit von CdJ_2-Pastillen, die auf die oben beschriebene Weise gepreßt worden waren. Da es unmöglich war, zwei so gleiche Pastillen herzustellen — von denen die eine bestrahlt und die andere gegen die Belichtung geschützt werden sollte —, daß ein direkter Vergleich ihrer Lösungsgeschwindigkeiten möglich gewesen wäre, wurden die Versuche mit der gleichen Pastille ausgeführt.

Dabei war es natürlich notwendig, ein Lösungsmittel zu verwenden, welches nur eine kleine Menge CdJ_2 löst und welches die Wellenlängen, die die photochemische Wirkung auf die Kristalloberflächen ausüben, nicht absorbiert. Diesen Bedingungen genügte eine Mischung von 92 Volumteilen „Normalbenzin" (das durch Behandlung mit H_2SO_4 von ungesättigten Verbindungen befreit worden war) und 8 Teilen Alkohol (99,5 Proz. C_2H_5OH + 0,5 Proz. H_2O). Die Lösungsversuche wurden ausgeführt in einem Thermostaten. Dabei rotierte die Pastille (1) in einer Quarzröhre (2), die das Lösungsmittel enthielt (75 ccm) und einem Quarzfenster (4) an der einen Seite des Thermostaten benachbart war (Fig. 2). Die Pastille wird gehalten von zwei kleinen federnden Glasstäben (4), die obere und untere Fläche ist bedeckt mit einem Wachs, das von dem Lösungsmittel nicht angegriffen wird. Die kürzeste von der Quarz-Hg-Lampe ausgesandte Wellenlänge war 2350 Å. Das Lösungsmittel

[38]) Ibid. **2**, 280 (1928—32).
[39]) Ibid. **1**, 188 (1913—28).
[40]) G. A. Dina, C. R. Acad. Sci. **157**, 590, 736 (1913).

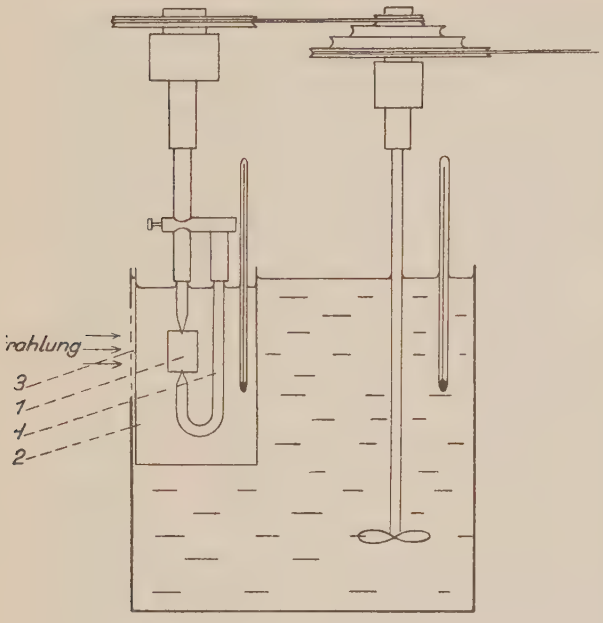


Fig. 2

läßt Licht hindurch von Wellenlängen, die größer sind als 2130 Å und CdJ_2 absorbiert Wellen, deren Länge unterhalb 3700 Å liegt[41]). Der Abstand zwischen der Lampe, die eine Kondensorlinse aus Quarz besaß, und der Pastille betrug 3 bis 4 cm, und die Temperatur wurde während der Versuchsdauer von 30 Minuten konstant auf 25° gehalten. Jede Pastille wurde nach dem Versuch in einen Spezialexsikkator eingebracht, der mit einer Vakuumpumpe in Verbindung stand. Nach 6 Stunden war das Lösungsmittel verdampft und das Gewicht der Pastillen konstant.

Die Tabelle I zeigt die Ergebnisse, die unter verschiedenen Bedingungen mit den Pastillen 1 bis 5 erhalten wurden. Man kann sehen, daß größere Lösungsgeschwindigkeit erzielt wird durch Bestrahlung mit Wellenlängen, die von CdJ_2 absorbiert werden können. Unter den angewandten Versuchsbedingungen wird ein durchschnittlicher Effekt von etwa 13 Proz. erhalten.

Das Experiment beweist also die Richtigkeit der Annahme, daß Oberflächen, die photochemisch empfindlich sind, durch Bestrahlung

Tabelle I. A. Bestrahlung mit Hg-Lampe ohne Schwarzfilter.

Pastille Nr.	Gewicht (in g)	In Lösung gegangene Menge (in g) bei Dunkelheit	bei Bestrahlung	Differenz (in g)	Effekt der Bestrahlung (Proz.)
1	6,690	0,00210	0,00235	0,00025	+ 11,9
2	8,034	0,00230	0,00254	0,00024	+ 10,5
3	7,194	0,00280	0,00238	0,00048	+ 17,0
1	6,687	0,00187	0,00217	0,00030	+ 16,0
2	8,029	0,00278	0,00310	0,00032	+ 11,5
4	7,854	0,00250	0,00290	0,00040	+ 16,0
				Durchschnitt:	+ 13,8
B. Bestrahlung mit Hg-Lampe und Schwarzfilter, das kein sichtbares Licht durchläßt.					
1	6,671	0,00250	0,00276	0,00026	+ 10,4
2	8,010	0,00300	0,00341	0,00041	+ 13,7
3	7,171	0,00258	0,00292	0,00034	+ 13,2
4	7,831	0,00237	0,00268	0,00031	+ 13,1
5	6,590	0,00355	0,00400	0,00045	+ 12,7
				Durchschnitt:	+ 12,6

C. Bestrahlung mit weißem Licht ohne ultraviolette Wellenlängen.

Pastille Nr.	Gewicht (in g)	In Lösung gegangene Menge (in g) bei Dunkelheit	bei Bestrahlung	Differenz (in g)
1	6,672	0,00250	0,00240	— 0,00010
2	8,011	0,00258	0,00269	+ 0,00011
3	7,183	0,00260	0,00260	± 0,00000
4	7,840	0,00216	0,00207	— 0,00009
5	6,603	0,00259	0,00263	+ 0,00004
			Durchschnitt:	— 0,00001

[41]) K. Butkow, Acta physicochim. U. R. S. S. 3, 205 (1935).

auch im Hinblick auf ihr chemisches Verhalten im allgemeinen aktiviert werden können.

Zusammenfassung.

Es wird ein kurzer Überblick gegeben über die verschiedenen Arten von Strukturfehlern in Kristallgittern und ihre chemische Auswirkung. Es wird ferner gezeigt, daß eine Steigerung der Aktivität nicht nur bewirkt wird durch Störung der kristallographischen Symmetrie, sondern auch durch Veränderungen des magnetischen oder elektrischen Zustandes des Gitters.

Im Zusammenhang hiermit werden photochemische Effekte beschrieben, die in gesteigerter Oberflächenaktivität auch im Hinblick auf den chemischen Austausch mit den umgebenden Stoffen bestehen. Ausgehend von diesen Versuchen wurde die Existenz von Kristallen angenommen, deren Strahlungsempfindlichkeit mit der Art der Kristallflächen variiert. Es wurde angenommen, daß dies bei Kristallen der Fall sein könne, die Schichtgitter besitzen. Versuche, die mit Kadmiumhalogeniden durchgeführt wurden, haben tatsächlich gezeigt, daß die Prismenflächen von CdJ_2 besonders empfindlich sind, während die Basisflächen von den absorbierbaren Wellenlängen nicht angegriffen werden. Der photochemische Vorgang ist an die Mitwirkung adsorbierter Wassermolekeln gebunden und kann demzufolge mehr oder weniger verhindert werden durch Verbindungen, die stärker adsorbiert werden als Wasser. Ein schwächerer Effekt der gleichen Art wie bei CdJ_2 wurde gefunden bei Verwendung derjenigen Modifikation von $CdBr_2$, die vom gleichen Gittertypus ist (C : 6) wie CdJ_2. Mit $CdCl_2$ und CdF_2 ebensowie mit der anderen $CdBr_2$-Modifikation konnte kein sichtbarer Effekt beobachtet werden, da die Gitter dieser Verbindungen mehr oder weniger stark von dem Typ des CdJ_2 abweichen.

Außerdem wurde gezeigt, daß die durch den photochemischen Vorgang verursachte Oberflächenaktivität eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit dieser Kristallteile mit sich bringt. So werden die Prismenflächen von CdJ_2, wenn sie mit Licht von absorbierbaren Wellenlängen bestrahlt werden, von einem Lösungsmittel schneller angegriffen, als bei Bestrahlung mit nicht absorbierbarem Licht.

* * *

Die Durchführung dieser Untersuchung wurde ermöglicht durch Unterstützungen vom Nobel-Kommittée für Chemie der Königlichen Schwedischen Akademie der Wissenschaft und dem Forschungsfond von Chalmers Technische Hochschule.

Aus dem „Institute of Physical and Chemical Research", Tokyo, Japan.

Über den Einfluß der Autoklavbehandlung auf den Zustand der Hydroxyde von Beryllium, Magnesium und Aluminium.

Von Tominosuke Katsurai und Tatsuyuki Kita (Tokyo, Japan).

(Eingegangen am 28. Februar 1941)

In einer vorhergehenden Arbeit wurde mitgeteilt, daß das Aluminiumhydroxyd bei Anwesenheit kleiner Mengen von Chlor durch einstündiges Erhitzen bei 190° in einem Autoklaven sich in ein sehr beständiges Sol umwandelt[1,2]). Es schien uns von Interesse zu beobachten, wie die Hydroxyde der aluminiumähnlichen Metalle sich unter derselben Autoklavbehandlung verhalten. Wir haben Beryllium und Magnesium als Repräsentanten der dem Aluminium ähnlichen Metalle ausgewählt. In diesem Bericht werden die Ergebnisse der Autoklavbehandlung der Hydroxyde dieser Metalle und zugleich einige neu erhaltene Resultate des Darstellungsversuches des überhitzten Aluminiumhydroxydsols gegeben.

Berylliumhydroxyd.

Das Hydroxyd wurde durch Zusatz von 0,2 n Ammoniak zu 0,2 n $BeCl_2$-Lösung hergestellt. Der Niederschlag des Hydroxyds wurde durch Zentrifugierung abgetrennt, und die dabei entstandene obere Flüssigkeit wurde weggegossen. Der Niederschlag wurde dann mit Wasser gewaschen und durch Zentrifugierung wieder abgetrennt; die obere Flüssigkeit wurde weggegossen. Dieses Verfahren wurde noch einigemal wiederholt, bis die obere Flüssigkeit gegen Phenol-

[1]) T. Katsurai und T. Kita, Bull. chem. Soc. Japan **15**, 458 (1940).

[2]) Der Bequemlichkeit halber wird dieses Sol in diesem Aufsatz „Überhitztes Aluminiumhydroxyd-Sol" genannt.

phthalein farblos wurde, aber noch deutliche Reaktion des Chlors mit Silbernitrat zeigte. Der Niederschlag und die obere Flüssigkeit wurden dann zusammen geschüttelt, und die dabei entstandene vorübergehend trübe Flüssigkeit wurde in zwei Teile (1) und (2) getrennt. Teil (1) wurde bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Das Hydroxyd sedimentierte schnell. (2) Dieser Teil wurde in einen Quarzbecher übergeführt und dann mittels Autoklav 2 Stunden auf 190° erhitzt[3]). Es fand keine Solbildung statt. Der Niederschlag bleibt am Boden des Quarzbechers, ohne sich zu dispergieren.

Die Niederschläge aus (1) und (2) wurden nach der Debye-Scherrer'schen Methode röntgenographisch studiert. Die Niederschläge der Hydroxyde wurden durch Zentrifugierung von der Flüssigkeit abgetrennt, und in Kapillarröhren eingesaugt. Für die Bestrahlung wurde MoKα-Strahlung benutzt. Die experimentellen Bedingungen sind: Filter = ZrO_2, Spannung = 45 kV, Strom = 7 mA, Belichtungsdauer = 10 Stunden. Der Abstand zwischen Kapillarrohr und Film = 50,1 mm. In beiden Fällen wurde beobachtet, daß die Struktur der Niederschläge amorph ist.

Die durch Autoklavbehandlung verursachte Hydrolyse des Berylliumchlorids.

Es ist schon bekannt, daß die wässerige Lösung von $AlCl_3$ usw. durch Erhitzen bei über 180° hydrolysiert wird. Das Hydrolyseprodukt ist suspendiert in kolloidem Zustand, und die Lösung wird trübe[4]). Da das Beryllium chemisch dem Aluminium am ähnlichsten ist, kann eine solche durch die Wärme verursachte Trübung erwartet werden. Um die Richtigkeit dieser Annahme zu prüfen, wurde eine Reihe von Autoklavbehandlungen des $BeCl_2$ ausgeführt. Für die Experimente wurde 0,1 n Lösung von $BeCl_2$ angewendet. (1) Durch die Autoklavbehandlung (190° bis 1 Stunde) fand Trübung statt. (2) Die wiederholte Autoklavbehandlung (190° bis 2 Stunden) hat keinen Einfluß auf diese trübe Flüssigkeit. Die trübe Flüssigkeit bleibt ganz stabil, ohne sich in zwei Phasen, d. h. Niederschlag und Flüssigkeit, zu trennen. Die trüben Flüssigkeiten von (1) und (2) bleiben während einiger Monate stabil bei Stehenlassen bei Zimmertemperatur.

[3]) Über die experimentelle Technik der Autoklavbehandlung vgl. T. Katsurai, Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. (Tokyo) **35**, 191 (1939).

[4]) T. Katsurai, Kolloid-Z. **64**, 317 (1933).

Magnesiumhydroxyd.

Das Hydroxyd wurde durch Zusatz von 1 n NaOH zu 1 n $MgCl_2$ hergestellt. Die Zentrifugierung und das Waschen mit Wasser wurden 4—5mal ausgeführt, wobei bemerkenswerte Peptisierung stattfand. Diese trübe Flüssigkeit ist neutral gegen Lakmuspapier. Sie wurde in zwei Teile (1) und (2) getrennt. (1) Dieser Teil wurde bei Zimmertemperatur stehen gelassen. (2) Dieser Teil wurde bei 190° eine Stunde erhitzt. Keine Solbildung fand statt. Wir fanden den angehäuften Niederschlag und die klare obere Flüssigkeit im Quarzgefäß. In beiden Fällen gaben die Niederschläge von (1) und (2) amorphe röntgenographische Diagramme. Die experimentellen Bedingungen waren dieselben wie im Fall von Berylliumhydroxyd. Es ist wohl zu bemerken, daß im Falle von Beryllium- und Magnesiumhydroxyd keine Solbildung durch Autoklavbehandlung im Gegensatz zu Aluminiumhydroxyd stattfindet.

Überhitztes Aluminiumhydroxydsol.

In der vorhergehenden Arbeit wurde ein Sol mit der Konzentration 1,0 g Al_2O_3 pro 100 ccm Sol dargestellt[5]). Es wurde versucht, in der vorliegenden Untersuchung ein noch konzentrierteres Sol darzustellen. Durch Anwendung konzentrierten Ausgangsmaterials (200 ccm 1,8 n $AlCl_3$ und 125 ccm 4 n Ammoniak) und Autoklavbehandlung (190° bis 1 Stunde) ist es gelungen, ein Sol mit der Konzentration 1,47 g Al_2O_3 pro 100 ccm Sol darzustellen. Diese Konzentration entspricht der Zusammensetzung $Al_2O_3 \cdot 384\, H_2O$, wenn man unter der Annahme berechnet, daß das Sol nur aus Al_2O_3 (spezifisches Gewicht = 3,96) und H_2O besteht.

Dieses Sol kann sehr leicht durch ein gewöhnliches Filtrierpapier filtriert werden. Kein merklicher Rest bleibt auf dem Filtrierpapier. Dieses Sol rötet Methylrot, wir nehmen also an, daß sein $p_H < 6{,}3$ ist. Es bleibt bei Zimmertemperatur über einige Monate stabil. Keine Koagulation findet durch Kochen, Verdünnen und Zusatz von Alkohol statt.

Wenn das Chlor im Sol durch Dialyse im Wasser beseitigt wird, verliert das Sol die Stabilität, und die Koagulation findet nach einigen Tagen statt. Aber das Sol bleibt stabil, wenn das Chlor durch Dialyse in einer sauren Pufferlösung (p_H = ca. 4,7, 0,005 n in Essigsäure und in Natriumazetat) beseitigt wird.

[5]) Siehe Fußnote 1.

Wenn die Temperatur der Autoklavbehandlung niedriger als 190° ist, ist die Solbildung unvollkommen, und wir erhalten kein leicht filtrierbares, beständiges Sol. Wenn die Ausgangssubstanzen konzentrierter als oben erwähnt sind, wird es viel schwieriger, das Waschen und das Absetzen des Niederschlags durch Zentrifugieren auszuführen.

Zusammenfassung.

Es wurde beobachtet, daß durch die Autoklavbehandlung der Hydroxyde von Beryllium und Magnesium keine Solbildung stattfindet.

Es wurde durch Debye-Scherrer-Aufnahmen festgestellt, daß die amorphe Struktur der beiden Hydroxyde durch Autoklavbehandlung nicht geändert wird.

Die wässerige Lösung von Berylliumchlorid wird durch die Autoklavbehandlung hydrolysiert, und man erhält eine trübe Flüssigkeit, welche das Hydrolyseprodukt in kolloider Suspension enthält.

Durch die Autoklavbehandlung des Aluminiumhydroxyds wurde ein sehr stabiles Sol dargestellt, das „Überhitztes Aluminiumhydroxydsol" genannt werden kann. Einige Eigenschaften dieses Sols werden beschrieben.

Aus dem Laboratorium für analytische Chemie der Universität Sofia (Bulgarien) (Leiter: Prof. Dr. Z. Karaoglanov).

Chemische Reaktionen in sehr verdünnten wässerigen Lösungen.

Von Z. Karaoglanov (Sofia, Bulgarien). (Eingegangen am 8. Febr. 1941)

Die Methodik meiner Untersuchungen über die Empfindlichkeit der chemischen Reaktionen hat erlaubt, den Verlauf der chemischen Reaktionen in Abhängigkeit von verschiedenen Faktoren zu verfolgen. Es hat sich dabei herausgestellt, daß die Reaktionsempfindlichkeit als Indikator für den Verlauf chemischer Reaktionen in sehr verdünnten Lösungen benutzt werden kann. Dies ist folgendermaßen zu verstehen: Wenn unter gewissen Bedingungen für die Empfindlichkeit einer gegebenen Reaktion der Wert *a* erhalten wird und nach Änderung der Bedingungen für die Empfindlichkeit sich eine von *a* verschiedene Größe ergibt, so kann daraus geschlossen werden, daß die Änderung der betreffenden Bedingungen den Verlauf der Reaktion beeinflußt. In diesem Sinne ist also die größere Empfindlichkeit einer Reaktion gleichbedeutend mit ihrem Ablauf in verdünnterer Lösung und umgekehrt.

In der vorliegenden Arbeit werden bekannte und auch neue Tatsachen über die Empfindlichkeit der chemischen Reaktionen von diesem neuen Standpunkt aus betrachtet werden. Zu diesem Zweck sollen die wichtigsten Faktoren, welche die Empfindlichkeitswerte der chemischen Reaktionen beeinflussen, zusammengefaßt werden.

I. Faktoren, welche von Art und Menge des Reagens abhängen.

1. Einfluß der Reagensmenge.

Da es zur Bestimmung der Empfindlichkeit einer Reaktion erforderlich ist, die Reagenslösung im Überschuß zuzusetzen, und da bei den Grenzversuchen die Menge der Substanz, deren Reaktion untersucht wird, im allgemeinen sehr gering ist, sind die Versuchsbedingungen sehr günstig, um sich über den Einfluß des Fällungsmittelüberschusses auf die Löslichkeit und andere Eigenschaften des Reaktionsproduktes zu orientieren. Die Untersuchungen zeigten, daß die Empfindlichkeit verschiedener Reaktionen durch die Menge des Fällungsmittels verschieden beeinflußt wird.

Bei den meisten Reaktionen steigt die Empfindlichkeit, wenn das Reagens in größerer Menge angewendet wird. Typische Reaktionen dieser Art sind einige Umsetzungen des Kaliumions und des Ammoniumions. Z. B. die Empfindlichkeit der Reaktion KCl + 1 ccm bei gewöhnlicher Temperatur gesättigter Lösung von Pikrinsäure ist 47350 γ K für 10 ccm. Mit 9 ccm derselben Pikrinsäurelösung ist die Empfindlichkeit 5250 γ K für 10 ccm[1]).

[1]) Diese und die meisten der folgenden Angaben sind meinen folgenden Untersuchungen über die Empfindlichkeit der chemischen Reaktionen entnommen:

I. Teil. Reaktionen der Kationen, Z. analyt. Chem. **114**, 81 (1938).
II. Teil. Reaktionen der Anionen, Z. analyt. Chem. **115**, 305 (1938).
III. Teil. Untersuchung verschiedener Typen von Reaktionen, Z. analyt. Chem. **119**, 16 (1939).
IV. Teil. Reaktionen von organischen Verbindungen, Z. analyt. Chem. **121**, 91 (1940).

Die vorliegende Arbeit setzt voraus, daß diese Untersuchungen dem Leser bekannt sind.

Die Empfindlichkeit der Reaktion KCl + 1 ccm n-$Na_3Co(NO_2)_6$ ist 1575 γ und mit 1 ccm 0,5 n $Na_3Co(NO_2)_6$ 2100 γ K für 10 ccm.

Die Empfindlichkeit der Reaktion KCl + 1 ccm 3,3 proz. Natriumpikratlösung ist 13115 γ und mit 5 ccm von demselben Reagens 5250 γ K für 10 ccm.

Die Empfindlichkeit der Reaktion NH_4Cl + bei gewöhnlicher Temperatur gesättigter Natriumpikratlösung ist: für 1 ccm Reagens 38100 γ und für 5 ccm Reagenslösung 9650 γ NH_4 für 10 ccm.

Die Empfindlichkeit der Reaktion NH_4Cl + bei gewöhnlicher Temperatur gesättigter Pikrinsäurelösung ist: für 1 ccm Reagens 121900 γ NH_4 und für 5 ccm Reagens 15240 γ NH_4 für 10 ccm.

Die Empfindlichkeit der Reaktion $CaCl_2$ + $(NH_4)_2C_2O_4$ ist 6,5 γ Ca, wenn als Reagens 1 ccm 0,5 n-$(NH_4)_2C_2O_4$-Lösung angewendet wird. Die Empfindlichkeit derselben Reaktion ist 11,2 γ bei Verwendung von 1 ccm einer 1 proz. $(NH_4)_2C_2O_4$-Lösung.

Die Empfindlichkeit der Reaktion $FeCl_3$ + NH_4CNS ist 0,84 γ Fe, wenn als Reagens 1 ccm einer 2 proz. NH_4CNS-Lösung, dagegen ist sie 0,42 γ für 10 ccm, wenn als Reagens 1 ccm einer n-NH_4CNS-Lösung angewendet wird.

Diese Beispiele zeigen, daß die Reaktionsempfindlichkeit, oder der Grad der Vollständigkeit von solchen Reaktionen, deren Empfindlichkeit gering ist, verhältnismäßig schnell mit der Zunahme der Reagensmenge steigt. Sie zeigen noch, daß die gleiche Abhängigkeit für manche sehr empfindliche Fällungs- und Farbreaktionen gilt.

Es gibt aber auch Reaktionen, bei denen die Reagensmenge — selbstverständlich nur in gewissen Grenzen — keinen wesentlichen Einfluß auf die Empfindlichkeit ausübt. Hierher gehören die folgenden Beispiele:

Die Empfindlichkeit der Reaktion $CdSO_4$ + KOH ist 13 γ Cd für 10 ccm, unabhängig davon, ob für den Versuch 1 ccm oder 0,1 ccm n-KOH-Lösung verwendet wird.

Die Empfindlichkeit der Reaktion $Hg_2(NO_3)_2$ + KOH ist 13,9 γ Hg für 10 ccm, unabhängig davon, ob 1 ccm oder 0,1 ccm einer n-KOH-Lösung als Reagens zur Anwendung gelangt.

Die Empfindlichkeit der Reaktion $AgNO_3$ + HCl ist 10,8 γ Ag für 10 ccm, unabhängig davon, ob als Reagens 1 ccm einer 0,1 n, oder 0,01 n, oder 0,001 n-HCl verwendet wird.

Aus diesen Beispielen folgt, daß die Reaktionen, deren Empfindlichkeit nicht wesentlich von der Reagensmenge beeinflußt wird, Reaktionen mit großer Empfindlichkeit sind.

Schließlich sind auch Umsetzungen bekannt, bei denen die Abnahme der Reagensmenge eine Steigerung der Empfindlichkeit hervorruft, d. h. bei diesen Reaktionen führt die Abnahme der Reagensmenge zum Ablauf der Reaktion auch in verdünnteren Lösungen. Eine solche Tatsache wurde bei Verwendung von $HgCl_2$ als Reagens auf Ammoniak beobachtet. Die Empfindlichkeit dieser Reaktion ist 165 γ NH_3, wenn die Reagensmenge 5 ccm einer bei Zimmertemperatur gesättigten $HgCl_2$-Lösung ist. Wenn dagegen für die gleiche Reaktion 0,5 ccm derselben Reagenslösung verwendet wird, wird der Wert 121 γ NH_3 für 10 ccm.

Die Empfindlichkeit der Reaktion zwischen $MgCl_2$ und o-Oxychinolin in Gegenwart von Ammoniak ist 16,7 γ Mg für 10 ccm mit 1 ccm einer 2 proz. Lösung von o-Oxychinolin, dagegen 4,8 γ Mg für 10 ccm, wenn von derselben Reagensmenge 0,5 ccm verwendet wird; ist die Reagensmenge 0,2 ccm, so ist die Reaktionsempfindlichkeit 2,38 γ Mg und schließlich ist die Empfindlichkeit 1,91 γ Mg für 10 ccm, wenn die Reagensmenge 0,1 ccm ist.

2. Die Grenzkonzentration des Reagens.

Bevor auf die Betrachtung der vorstehenden Tatsachen näher eingegangen wird, sei zunächst das folgende berücksichtigt. Zusammen mit I. Dalakmanski wurde systematisch untersucht, wie sich die Empfindlichkeit einer Reaktion ändert, wenn die Konzentration des Reagens abnimmt. Dabei hat sich gezeigt: während die Reaktionsempfindlichkeit sich entweder gar nicht oder in engen Grenzen ändert bei langsamer Abnahme der Reagenskonzentration, nimmt die Reaktionsempfindlichkeit bei einer gegebenen Reagenskonzentration sehr stark ab und bei weiterer Abnahme der Konzentration des Reagens gibt dasselbe mit dem entsprechenden Ion keine charakteristische Erscheinungen mehr. Das geht aus den Angaben der folgenden Tabelle klar hervor, in der die Untersuchungsergebnisse an der Reaktion $FeCl_3$+NH_4CNS wiedergegeben werden.

Aus der Tabelle I ist zu ersehen, daß die Konzentration des Reagens 1000mal abnimmt, wenn die Reaktionsempfindlichkeit in den engen Grenzen 0,44 bis 0,88 γ geändert wird. Wenn aber die Konzentration des Reagens 0,0001 n wird, so nimmt die Empfindlichkeit sehr stark ab. Diese Konzentration des Reagens wird als Grenzkonzentration bezeichnet, weil bei geringer weiterer Abnahme der Reagenskonzentration bei beliebiger Konzentration der $FeCl_3$-Lösung keine charakteristische Erscheinungen mehr beobachtet werden.

Tabelle I.

Nr.	$FeCl_3$-Lösung bei dem Grenzversuch	Wasser ccm	Konzentration des Reagens	Empfindlichkeit der Reaktion in γ Fe für 10 ccm
1	4 ccm $FeCl_3$ VI	5	1 ccm n-$FeCl_3$-Lösung	0,44
2	5 „ „ VI	4	1 „ 0,1 „	0,55
3	7 „ „ VI	2	1 „ 0,01 „	0,77
4	8 „ „ VI	1	1 „ 0,001 „	0,88
5	2 „ „ IV	7	1 „ 0,0001 „	22,00
6	?	?	1 „ 0,00005 „	∞

Auf ähnliche Weise wurden die Grenzkonzentrationen für andere Reaktionen bestimmt. In Tabelle II sind solche Ergebnisse zusammengestellt.

Tabelle II.

Nr.	Reaktion	Die Grenzkonzentration des Reagens
1	$FeCl_3 + NH_4CNS$	0,0001 n- NH_4CNS-Lösung
2	$FeCl_3 + K_4Fe(CN)_6$	0,0001 n- $K_4Fe(CN)_6$-Lösung
3	$SrCl_2 + (NH_4)_2CO_3$	0,1 bis 0,01 n-$(NH_4)_2CO_3$-Lösung
4	$AgNO_3 + HCl$	0,00002 n- HCl-Lösung
5	$AgNO_3 + HBr$	0,00002 n- HBr-Lösung
6	$AgNO_3 + KJ$	0,0002 n- KJ-Lösung
7	$HCl + AgNO_3$	0,0001 n- $AgNO_3$-Lösung
8	$HBr + AgNO_3$	0,00002 n- $AgNO_3$-Lösung
9	$KJ + AgNO_3$	0,0001 n- $AgNO_3$-Lösung

Von den aufgeführten Tatsachen sind am eigentümlichsten diejenigen, aus denen hervorgeht, daß die Empfindlichkeit mancher Reaktionen mit der abnehmenden Reagensmenge zunimmt. Die Ursache dafür kann mit der Reagensfarbe oder mit der Löslichkeit des Reaktionsprodukts usw. in Zusammenhang stehen. Dies ist also von Fall zu Fall zu entscheiden.

Im Zusammenhang mit denselben Tatsachen stehen auch die Angaben der Tabelle II. Sie zeigen, daß die Grenzkonzentration des Reagens für die verschiedenen Reaktionen nicht gleich ist. Sie ist gewöhnlich geringer für empfindlichere Reaktionen und umgekehrt. Es gibt aber auch Reaktionen, die dieser Regel nicht folgen. Es wäre verfrüht, über die Ursache dieser Tatsache schon jetzt etwas auszusagen, doch zeigen sie jedenfalls, daß manche Reagenzien keine charakteristischen Erscheinungen geben, auch wenn ihre Konzentration verhältnismäßig groß ist. Diese Tatsache steht für Fällungsreaktionen wahrscheinlich in Zusammenhang mit dem Löslichkeitsprodukt. Es ist aber aus der Tabelle II nicht schwer zu verstehen, daß für dieselbe Tatsache auch Ursachen anderer Natur von Bedeutung sein können.

3. Die Farbe des Reagens.

Die Farbe des Reagens ist ebenfalls ein Faktor für die Empfindlichkeit der Reaktionen. Farbige Reagenzien sind ungünstig in dieser Hinsicht, und zwar um so mehr, je größer ihre Konzentration ist. Tatsachen, welche diese Behauptung bestätigen, sind auch unter den schon angegebenen Beispielen vorhanden. An dieser Stelle seien noch einige neue Tatsachen angeben.

In dem ersten Teil meiner Untersuchungen über die Empfindlichkeit der chemischen Reaktionen steht bei der Reaktion $CuSO_4 + K_4Fe(CN)_6$[2]): „Was nun den Einfluß der Konzentration der $K_4Fe(CN)_6$-Lösung anbelangt, so wurde festgestellt, daß mit der Abnahme der Konzentration von 10 Proz. ab die Empfindlichkeit der Reaktion zunimmt; dann erreicht sie ein Maximum und nimmt hierauf ab. Es stellte sich dabei heraus, daß der Hauptgrund hierfür die Farbe der Reagenslösung ist. Diese und andere Versuchsergebnisse führten zu dem Schluß, daß farbige Reagenslösungen verdünnt sein müssen, wenn sie zur Bestimmung der Empfindlichkeit chemischer Reaktionen benutzt werden."

Ein anderes Beispiel stellt die Reaktion KNO_2 + Neutralrot dar. Es wurde gefunden, daß die Empfindlichkeit dieser Reaktion 10,4 γ NO_2 für 10 ccm ist, wenn als Reagens 1 ccm einer 0,03proz. Neutralrotlösung verwendet wird. Die

[2]) Z. Karaoglanov, Z. analyt. Chem. **114**, 95 (1938).

Empfindlichkeit derselben Reaktion ist aber 5,2 γ, wenn 0,25 ccm, und sie ist 1,6 γ, wenn 0,05 ccm von derselben Reagenslösung verwendet wird. Die Reaktionsempfindlichkeit ist also größer, wenn das Reagens in geringerer Menge zur Anwendung gelangt.

Die Empfindlichkeit der Reaktion $K_4Fe(CN)_6$ + $Co(NO_3)_2$ ist 50 γ $Fe(CN)_6$ für 10 ccm, wenn als Reagens 1 ccm n-$Co(NO_3)_2$-Lösung, dagegen 5 γ, wenn 1 ccm einer 0,1 n-$Co(NO_3)_2$-Lösung verwendet wird.

4. Der Einfluß von Elektrolyten.

Es wurde festgestellt, daß die Gegenwart von indifferenten Elektrolyten in mehreren Fällen die Empfindlichkeit von Fällungsreaktionen erhöht, d. h. in Gegenwart von Elektrolyten kann der Ablauf der Reaktion auch in verdünnteren Lösungen beobachtet werden. Die folgenden Beispiele bestätigen das:

Die Reaktion As_2O_3 + HCl führt zur Empfindlichkeit 15,1 γ As für 10 ccm, bei Abwesenheit von Salzsäure und als Farbreaktion. Dieselbe Reaktion zeigt die Empfindlichkeit 6,5 γ As für 10 ccm, wenn sie in Gegenwart von 2 ccm 2 n-HCl-Lösung durchgeführt wird.

Die Empfindlichkeit der Reaktionen $AgNO_3$ + KCl, $AgNO_3$ + KBr und $AgNO_3$ + KJ nehmen ebenfalls zu, wenn sie in Gegenwart von KNO_3 ausgeführt werden. So z. B. ist die Reaktionsempfindlichkeit mit dem Reagens 1 ccm 1 proz. KCl-Lösung 32,4 γ Ag für 10 ccm und mit 1 ccm 1 proz. KNO_3 und unter sonst gleichen Bedingungen ist die Empfindlichkeit 6,5 γ Ag für 10 ccm. — Mit 1 ccm 1 proz. KJ-Lösung ist die Reaktionsempfindlichkeit 321 γ Ag für 10 ccm und mit 1 ccm 1 proz. KJ-Lösung und 1 ccm 1 proz. KNO_3-Lösung ist die Empfindlichkeit derselben Reaktion 3,2 γ Ag für 10 ccm.

Die Empfindlichkeit der Reaktion $CuSO_4$ + $K_4Fe(CN)_6$ beträgt 20 γ Cu für 10 ccm, wenn das Reagens 1 ccm einer 2,5proz. $K_4Fe(CN)_6$-Lösung ist. Wenn unter sonst gleichen Bedingungen noch 1 ccm einer 0,5 n-CH_3COONH_4-Lösung zugesetzt wird, so ergibt sich die Empfindlichkeit 10 γ Cu für 10 ccm.

Diese Tatsachen sind ganz befriedigend mit der Entstehung von kolloiden Lösungen und mit der ausflockenden Wirkung der Elektrolyte auf solche Lösungen zu erklären. Es sind aber auch Reaktionen bekannt, bei denen die Anwesenheit von Elektrolyten die Empfindlichkeit vermindert oder auf ganz unerwartete Weise beeinflußt, z. B.:

Die Empfindlichkeit der Reaktion KJ + 1 ccm n/2-$AgNO_3$-Lösung ist 3 γ J für 10 ccm. In Gegenwart von 1 ccm n-NH_4NO_3-Lösung und unter sonst gleichen Bedingungen ist die Empfindlichkeit 5,7 γ J für 10 ccm.

Die Empfindlichkeit der Reaktion $CuSO_4$ + 1 ccm 2,5proz. $K_4Fe(CN)_6$-Lösung ist 20 γ Cu für 10 ccm. In Gegenwart von 1 ccm n-Salzsäure dagegen hat die Empfindlichkeit den Wert von 40,2 γ Cu für 10 ccm.

Die Untersuchungen von L. Guchmann[3]), P. Seelhorst[4]), W. Böttger[5]), C. Ludeking[6]), L. Dede und P. Bonin[7]) und L. Dede und Th. Becker[8]) haben gezeigt, daß die Zugabe von Salzen oder Säuren oft einen unerwarteten Einfluß auf die Empfindlichkeit mancher Reaktionen ausübt. Sehr interessant in dieser Beziehung sind die Untersuchungen von P. Seelhorst (loc. cit.). Er hat z. B. gefunden, daß die Empfindlichkeit der Reaktion K_2SO_4 + $BaCl_2$ von Essigsäure und Borsäure nicht beeinflußt wird; Salzsäure und Salpetersäure verursachen aber eine starke Abnahme der Empfindlichkeit, und zwar um so größer, je höher die Konzentration der Säure ist. Dabei ist der Einfluß von Salpetersäure in dieser Beziehung stärker, woraus zu schließen ist, daß nicht nur die Wasserstoffkationen, sondern auch die Anionen dabei eine Rolle spielen.

Neutralsalze bewirken ebenfalls eine Abnahme der Empfindlichkeit. Am stärksten ist aber dieser Effekt, wenn er bei gleichzeitiger Anwesenheit von Säuren und Salzen bestimmt wird.

5. Reaktionen mit zwei, drei usw. Komponenten.

Die Reaktionen können nach der Zahl der beteiligten Stoffe, in solche mit zwei, drei usw. Komponenten eingeteilt werden. Für die analytische Praxis sind die einfacheren Reaktionen vorzuziehen, doch werden oft andere Reaktionsarten benutzt.

Die Zahl der (binären) zweikomponentigen Fällungsreaktionen, die in der analytischen Praxis Anwendung finden, ist nicht sehr groß. Oft wird zu den zwei Komponenten der Fällungsreaktionen noch eine dritte hinzugefügt, um die

[3]) L. Guchmann, Dissertation (Leipzig 1914).
[4]) P. Seelhorst, Dissertation (Weida in Thüringen 1928).
[5]) W. Böttger, Z. angew. Chem. **39**, 665 (1926).
[6]) C. Ludeking, Z. analyt. Chem. **29**, 556 (1890).
[7]) L. Dede und P. Bonin, Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 2327 (1922).
[8]) L. Dede und Th. Becker, Z. anorg. allg. Chem. **152**, 185 (1926).

Entstehung kolloider Lösungen zu vermeiden, d. h. in vielen Reaktionen spielt die dritte Komponente die Rolle eines Koagulators.

Nicht geringeres Interesse beanspruchen die dreikomponentigen Reaktionen, bei denen die dritte Komponente kein Koagulator ist. Hier ist die Mannigfaltigkeit sehr groß; so z. B. werden bei manchen Reaktionen als dritte Komponente KOH, NH_3, CH_3COONa und so fort benutzt. Sie haben die Aufgabe, das Medium alkalisch zu machen oder die Wasserstoffionenkonzentration und damit die Reaktionsempfindlichkeit oder den Grad des Reaktionsablaufs zu steigern. Die Empfindlichkeit der Reaktion LiCl + Na_2HPO_4 ist z. B. bei Zimmertemperatur 46540 γ Li für 10 ccm; in Gegenwart von Natriumazetat ist die Empfindlichkeit derselben Reaktion 34920 γ Li und in Gegenwart von KOH 6984 γ Li für 10 ccm. — Ein anderes ähnliches Beispiel stellt die Reaktion LiCl + Na_2HAsO_4 dar, die in Gegenwart von KOH ebenfalls empfindlicher wird usw.

Bei anderen Reaktionen bezweckt der Zusatz der dritten Komponente, das Medium sauer zu machen. — Nicht gering ist auch die Zahl solcher Umsetzungen, bei denen die Rolle der dritten Komponente ebenso wichtig ist wie diejenige der zweiten Komponente. Hierher gehören z. B. die Reaktionen für Ammoniumsalze mit Na_2CO_3 und $HgCl_2$ oder mit Phenol und Natriumhypochlorid für Ammoniak oder die Reaktion für $Mg^{\cdot\cdot}$ mit o-Oxychinolin und Ammoniak usw. — Besonders häufig sind die drei- und die mehrkomponentigen Reaktionen bei Umsetzungen der organischen Verbindungen. Bei diesen Reaktionen ist es oft notwendig, die einzelnen Komponenten in bestimmten Mengen anzuwenden oder ihren Zusatz in streng bestimmten Reihenfolgen durchzuführen, um die Reaktion zweckmäßig ablaufen zu lassen.

Besondere Fälle von drei- und mehrkomponentigen Reaktionen sind diejenigen, bei denen spezielle Reagenzien benutzt werden. Hierher gehören z. B. das Neßler-Reagens, das Reagens von Grieß, das Reagens von Fehling usw. Der Vorzug dieser speziellen Reagenzien besteht darin, daß sie die einzelnen Stoffe in solchen Mengenverhältnissen enthalten, daß der erwünschte Verlauf der Reaktion begünstigt wird.

Es ist dabei noch das folgende zu beachten. Solche zusammengesetzte Reagenzien können selbstverständlich bei vielen anderen Reaktionen vorgeschlagen werden, bei denen mehr als zwei Stoffe beteiligt sind. Sie sind aber nur dann unentbehrlich, wenn die charakteristischen Merkmale der Reaktion und ihre Empfindlichkeit von den Mengenverhältnissen der Komponenten stark abhängig sind. Die Frage, in welchen Mengenverhältnissen die einzelnen Bestandteile in einem solchen zusammengesetzten Reagens vorhanden sein müssen, wird, wie ich gezeigt habe, durch Untersuchungen über die Empfindlichkeit der entsprechenden Reaktion geklärt[9]).

6. Einfluß der Konzentration der Wasserstoffionen.

Die Konzentration der Wasserstoff- bzw. Hydroxylionen beeinflußt ebenfalls die Empfindlichkeitswerte der chemischen Reaktionen. Ihre Rolle erscheint stark ausgeprägt bei den Fällungsreaktionen.

Es ist dabei zu berücksichtigen, daß in bezug auf den Einfluß der Wasserstoffionen auf die Empfindlichkeitswerte verschiedene Fälle auftreten können. Die Löslichkeit und andere Eigenschaften des Reaktionsprodukts können nämlich stark oder schwach von den Wasserstoffionen abhängig sein.

Empfindlicher sind gewöhnlich solche Reaktionen, bei denen die Reagenslösung alkalisch wirkt oder bei denen das Reaktionsprodukt in einem alkalischen Medium entsteht. Hierher gehören z. B. die Reaktionen: $FeCl_3$ + $(NH_4)_2S$; $Co(NO_3)_2$ + $(NH_4)_2S$; $Ni(NO_3)_2$ + KOH + Br und so fort.

II. Faktoren, die in Zusammenhang stehen mit den Eigenschaften des Reaktionsprodukts und mit der chemischen Natur der zu prüfenden Lösung.

1. Farbreaktionen und Fällungsreaktionen.

Es wurde die Empfindlichkeit hauptsächlich von zwei Arten von Umsetzungen untersucht: von Farbreaktionen und von Fällungsreaktionen. Ein Ergebnis dieser Untersuchungen ist, daß man keine scharfe Grenze zwischen den beiden Arten von Reaktionen ziehen kann. Viele Reaktionen, die anscheinend typische Fällungsreaktionen sind, werden bei der Bestimmung der Empfindlichkeit als Farbreaktionen benutzt. Hierher gehören z. B. die Reaktionen von $Ag^{\cdot}$ und $Au^{\cdot\cdot\cdot}$ mit Tannin, Hydroxylamin oder Phenylhydrazin, auch die Reaktionen, die auf den Eigenschaften von As_2S_3, Sb_2S_3, $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$, $Cu_2Fe(CN)_6$ und so fort beruhen.

Diese Möglichkeit, manche Reaktionen auf zweierlei Weise bei der Bestimmung der Emp-

[9]) Z. Karaoglanov, Z. analyt. Chem. **119**, 16 (1939).

findlichkeit zu benutzen, beruht auf der bekannten Tatsache, daß oft der schwerlösliche Stoff nicht als feste Phase, sondern als kolloide Lösung oder Suspension erscheint, wenn sehr kleine Mengen eines schwerlöslichen Stoffes in einem gegebenen Lösungsmittel entstehen [Regel von P. P. von Weimarn[10])].

Der Unterschied zwischen wahren Farbreaktionen und Reaktionen, die auf der Entstehung von kolloiden Lösungen beruhen, besteht hauptsächlich darin, daß bei den letzteren mit kleiner oder größerer Geschwindigkeit eine Koagulation auftritt. Meine Untersuchungen haben jedenfalls gezeigt, daß, wenn Fällungsvorgänge in sehr verdünnten Lösungen verlaufen, der Kolloidzustand viel allgemeiner und von größerer Bedeutung für die analytische Praxis wird. Sie zeigten ferner, daß beständige aber sehr verdünnte Kolloidlösungen auch bei solchen Versuchsbedingungen entstehen können, bei welchen es unmöglich ist, eine konzentrierte kolloide Lösung zu erhalten. Wenn z. B. die Bedingungen zur Entstehung von geringen Mengen Gold, Silber, FeS, AgJ usw. günstig sind, werden diese nicht als Niederschläge abgeschieden, auch wenn der Vorgang in Gegenwart von Elektrolyten verläuft.

Zu beachten ist ferner, daß in den meisten Fällen keine stabilen kolloiden Lösungen entstehen, wenn die Bedingungen für die Bildung von größeren Mengen der schwerlöslichen Verbindung günstig sind. Mit anderen Worten, die Ausflockung von kolloiden Lösungen wird nicht nur von Elektrolyten, sondern auch vom Niederschlag selbst hervorgerufen. — Ein Überschuß des Fällungsmittels wirkt bei den meisten Fällungsreaktionen ebenfalls als Koagulator oder als Elektrolyt.

Die Beobachtungen zeigten ferner, daß die Zahl der echten Farbreaktionen verhältnismäßig gering ist. Viel häufiger, ganz besonders bei der Bestimmung der Empfindlichkeit, sind die Farbreaktionen, welche auf Bildung kolloider Lösungen beruhen (Pseudofarbreaktionen).

Die vorstehenden Tatsachen werden klarer, wenn noch das folgende berücksichtigt wird. Bekanntlich ist die Überschreitung des Löslichkeitsprodukts nicht die einzige Bedingung für die Bildung eines Niederschlags. Es erscheint, nach der Regel von W. Ostwald, die unbeständigste Form zuerst. Davon ausgehend kommt man zu dem Schluß, daß der kolloide Zustand die unbeständige Form eines Niederschlags ist, die nach und nach in das Koagel und schließlich in den kristallinen Zustand übergeht. Viele Beobachtungen, die bei der Bestimmung der Empfindlichkeit von Fällungsreaktionen gemacht worden sind, bestätigen diese Schlußfolgerung.

Die Untersuchungen über die Empfindlichkeit der chemischen Reaktionen haben also gezeigt, daß, wenn Fällungsreaktionen mit sehr verdünnten Lösungen ausgeführt werden, sie manche Besonderheiten zeigen, die mit dem Kolloidzustand in Zusammenhang stehen.

Die folgenden Angaben für die Empfindlichkeit von Reaktionen, bei welchen As_2S_3 und Sb_2S_3 entstehen, zeigen, wie sich die Erscheinungen abspielen, wenn die Bedingungen günstig oder ungünstig für die Bildung kolloider Lösungen sind.

Tabelle III.

Nr.	As_2O_3-Lösung	Wasser ccm	Bei Zimmertemp. gesätt. H_2S-Wasser ccm	2 n-HCl ccm	Charakteristische Merkmale
1	1 ccm As_2O_3 I	8	1	—	Gelbe Färbung
2	1 „ „ II	8	1	—	Gelbe Färbung
3	1 „ „ III	8	1	—	Schwache gelbe Färbung
4	5 „ „ IV	4	1	—	Schwache gelbe Färbung
5	2,5 „ „ IV	6,5	1	—	Ganz schwache Färbung
6	1 „ „ IV	8	1	—	Keine Färbung
7	1 „ „ I	6	1	2	Starke gelbe Fällung
8	1 „ „ II	6	1	2	Starke gelbe Fällung
9	1 „ „ III	6	1	2	Gelbe Suspension
10	5 „ „ IV	2	1	2	Gelbe Suspension
11	2,5 „ „ IV	4,5	1	2	Gelbe Suspension
12	1,0 „ „ IV	6	1	2	Sehr schwache gelbe Färbung

[10]) Vgl. Wo. Ostwald, Die Welt der vernachlässigten Dimensionen, 11. Auflage (Dresden 1937), 26; P. P. von Weimarn, Zur Lehre von den Zuständen der Materie (Dresden 1914).

In der Tabelle III sind zwei Versuchsreihen angegeben: bei Abwesenheit sowie bei Anwesenheit von Salzsäure. Im ersten Fall entstehen gelbe kolloide Lösungen von As_2S_3, die auch nach 24 Stunden noch klar sind. Die Proben sind nicht sehr charakteristisch. — Charakteristischer sind die Proben bei Gegenwart von Salzsäure. Sie flocken um so schneller aus, je größer die As_2O_3-Menge ist. Die Probe Nr. 12 flockte auch nach 24 Stunden nicht aus.

Aus den Angaben der Tabelle III folgt, daß die Empfindlichkeit der Reaktion $As_2O_3 + H_2S$ bei Abwesenheit von HCl 15,1 γ As für 10 ccm und bei Gegenwart von Salzsäure 6,0 γ As für 10 ccm ist, d. h. in Gegenwart von Salzsäure wird der Verlauf der Reaktion deutlicher.

Weitere Versuche, die Empfindlichkeit der Reaktion, bei welcher Sb_2S_3 entsteht, zu bestimmen, führten zu ähnlichen Resultaten wie bei der Reaktion $As_2O_3 + H_2S$. Es wurde gefunden, daß die Reaktionsempfindlichkeit in der Abwesenheit von Salzsäure 18,3 γ Sb für 10 ccm und in Gegenwart von Salzsäure 9,1 γ Sb für 10 ccm ist.

2. Die Empfindlichkeit der Farbreaktionen.

Die nähere Betrachtung der Versuchsergebnisse zeigt, daß im allgemeinen die Farbreaktionen empfindlicher sind als die Fällungsreaktionen, und zwar unabhängig davon, ob die Farbe auf der Bildung von echten oder von kolloiden Lösungen beruht. Das ist aus der Tabelle IV zu ersehen, in der die Empfindlichkeit in Mikrogrammionen für 10 ccm oder als Verhältnis der Empfindlichkeit für 10 ccm und dem Ionengewicht des entsprechenden Ions angegeben ist.

Tabelle IV.

Reaktion	Empfindlichkeit	Reaktion	Empfindlichkeit
$Ag^{\cdot} + $ Tannin	$2{,}4 \cdot 10^{-2}$	$Fe^{\cdot\cdot} + $ Dimethylglyoxim	$2{,}86 \cdot 10^{-2}$
$Pb^{\cdot\cdot} + H_2S$	$1{,}52 \cdot 10^{-2}$	$Ni^{\cdot\cdot} + KOH + Br$	$3{,}75 \cdot 10^{-2}$
$Bi^{\cdot\cdot\cdot} + $ Kaliumstannit	$4{,}1 \cdot 10^{-2}$	$Ni^{\cdot\cdot} + $ Dimethylglyoxim	$3{,}75 \cdot 10^{-2}$
$Au^{\cdot\cdot\cdot} + NH_2OH$	$1{,}83 \cdot 10^{-2}$	$Co^{\cdot\cdot} + K_4Fe(CN)_6$	$3{,}39 \cdot 10^{-2}$
$Al^{\cdot\cdot\cdot} + $ Morin	$11{,}12 \cdot 10^{-2}$	$Co^{\cdot\cdot} + (NH_4)_2S$	$1{,}70 \cdot 10^{-2}$
$Fe^{\cdot\cdot\cdot} + (NH_4)_2S$	$3{,}58 \cdot 10^{-2}$	$Mn^{\cdot\cdot} + KOH + Br$	$2{,}18 \cdot 10^{-2}$
$Fe^{\cdot\cdot\cdot} + NH_4CNS$	$0{,}75 \cdot 10^{-2}$	$Zn^{\cdot\cdot} + $ Resorzin	$1{,}38 \cdot 10^{-2}$
$Fe^{\cdot\cdot} + K_3Fe(CN)_6$	$3{,}62 \cdot 10^{-2}$	$NH_4^{\cdot} + $ Neßler-Reagens	$5{,}65 \cdot 10^{-2}$

Aus dem oben Gesagten darf man nicht den falschen Schluß ziehen, daß alle Farbreaktionen sehr empfindlich sind. Im Gegenteil, die Versuche zeigen, daß hier ebenfalls große Abstufungen möglich sind, die von der Farbe und ihrer Intensität abhängen.

Wie erwähnt, ist auch die Farbe der Reagenslösung von Bedeutung bei der Bestimmung der Empfindlichkeit. Der günstigste Fall liegt hier vor, wenn die Lösungen, die zusammengebracht werden müssen, farblos und die Reaktionsprodukte stark farbig sind. Z. B. $Fe^{\cdot\cdot\cdot} + CNS'$; $Bi^{\cdot\cdot\cdot} +$ Kaliumstannit, $Ag^{\cdot} +$ Hydroxylamin und so fort.

3. Einfluß der optischen Eigenschaften des Reaktionsproduktes.

Die optischen Eigenschaften der Fluoreszenz und Opaleszenz sind ebenfalls von erheblicher Bedeutung für die Empfindlichkeit der chemischen Reaktionen. Ein interessantes Beispiel in dieser Beziehung stellt die Reaktion des Aluminiumkations mit Morin dar, deren Empfindlichkeit wegen der optischen Eigenschaften des Reaktionsprodukts sehr groß, nämlich 3 γ Al für 10 ccm ist. — Die Kolloidlösungen von Gold, Silber, Silberhalogeniden usw. zeigen ebenfalls in beträchtlichem Grade Opaleszenz und Fluoreszenz. — Geringe Mengen von Zinkkationen können als Zinkferrozyanid und als Zinksulfid festgestellt werden, ebenfalls wegen der optischen Eigenschaften dieser Stoffe.

Es ist dabei interessant, daß manche schwerlösliche Stoffe, wie z. B. $PbCrO_4$, $BaCrO_4$, BiOJ usw., keine Opaleszenz zeigen, wenn sie in größerer Menge vorhanden sind; sie zeigen sie aber, in beträchtlichem Maße, wenn sie in geringerer Menge vorliegen. Demzufolge sind die Reaktionen, die auf der Bildung der Verbindungen $PbCrO_4$, $BaCrO_4$, BiOJ usw. beruhen, sehr empfindlich.

Zu beachten ist ferner das folgende: Obwohl bei der Bestimmung der Reaktionsempfindlichkeit keine scharfe Grenze zwischen Farb- und Fällungsreaktionen gezogen werden kann, ist es doch berechtigt, die Fällungsreaktionen als besonderen Typ der Reaktionen zu betrachten, da es unzweifelhaft Reaktionen gibt, die nur als

Fällungsreaktionen zu betrachten sind. Hierher gehören z. B. die Reaktionen, die auf der Eigenschaft von $PbSO_4$, $SrSO_4$, $CaCO_3$ und so fort beruhen. In diesem Sinne sind typische Farbreaktionen diejenigen, bei welchen leicht lösliche farbige Produkte entstehen. Hierher gehören z. B. die Reaktionen, welche auf der Entstehung von $Fe(CNS)_3$, $(NH_4)_2Co(CNS)_4$ usw. beruhen. Was nun die Reaktionen anbetrifft, bei denen kolloide Lösungen entstehen, können diese als Übergänge zwischen den typischen Fällungsreaktionen und typischen Farbreaktionen betrachtet werden.

4. Einfluß der chemischen Natur des zu prüfenden Salzes.

Es gibt Tatsachen, die zeigen, daß die Empfindlichkeit der chemischen Reaktionen ebenfalls in Zusammenhang mit der chemischen Natur des Salzes des zu prüfenden Ions steht. Es folgt z. B. aus den Untersuchungen P. Seelhorst's[11]), daß für die Empfindlichkeit der Reaktion $Sr^{··}$ + Gipswasser verschiedene Werte erhalten werden, je nachdem, ob die Lösung $SrCl_2$ oder $Sr(CH_3COO)_2$ enthält.

Aus noch unveröffentlichten Untersuchungen I. Dalakmanskis über die Empfindlichkeit der Reaktionen des Merkurikations folgt auch, daß je nachdem, ob die zu prüfende Lösung $HgCl_2$ oder $Hg(NO_3)_2$ enthält, die Reaktionen verschiedene Empfindlichkeiten besitzen. Das ist aus der Tabelle V zu ersehen, in der die Ausgangslösungen folgende Konzentrationen haben.

$HgCl_2$ I enthält
0,00988 g Hg in 1 ccm.

$Hg(NO_3)_2$ I enthält
0,00732 g Hg in 1 ccm.

Tabelle V.

Nr.	Das zu prüfende Salz bei dem Grenzversuch	H_2O ccm	Reagens	Empfindlichkeit in γ für 10 ccm
1	4 ccm $HgCl_2$ IV	5	1 ccm 0,1 n-$(NH_4)_2CrO_4$	39,5
2	4 „ $Hg(NO_3)_2$ IV	5	1 „ 0,1 n-$(NH_4)_2CrO_4$	29,3
3	2 „ $HgCl_2$ IV	7	1 „ 0,01 n-$SnCl_2$	19,8
4	2 „ $Hg(NO_3)_2$ IV	7	1 „ 0,01 n-$SnCl_2$	14,6
5	1 „ $HgCl_2$ IV	8	1 „ H_2S-Wasser	9,9
6	1,2 „ $Hg(NO_3)_2$ IV	7,8	1 „ H_2S-Wasser	8,8

Es folgt aus diesen Ergebnissen, daß die Reaktionen mit $Hg(NO_3)_2$-Lösung empfindlicher sind. Die Erklärung dieser Tatsache ist in der geringeren elektrolytischen Dissoziation des $HgCl_2$ zu suchen.

5. Abhängigkeit der Reaktionsempfindlichkeit von der Löslichkeit des Reaktionsproduktes.

Es wird gewöhnlich angenommen, daß zwischen der Löslichkeit des Reaktionsprodukts und der Reaktionsempfindlichkeit eine umgekehrte Proportionalität besteht. Das ist unzweifelhaft richtig, wenn man die Erscheinung qualitativ betrachtet. Geht man aber von der qualitativen zur quantitativen Betrachtung der Beziehung über, so wird es klar, daß sie gar nicht so einfach ist. Das läßt sich an den folgenden Beispielen zeigen:

Es ist bekannt, daß die wahre Löslichkeit von Metallen in indifferenten Lösungsmitteln praktisch gleich Null ist. Davon ausgehend müßte man annehmen, daß die Empfindlichkeit der Reaktionen, die auf der Entstehung von elementaren Metallen beruhen, wenigstens gleich sei. Die Versuchsergebnisse zeigen aber, daß in dieser Beziehung die Mannigfaltigkeit ziemlich groß ist. Sogar für ein und dasselbe Metall erhält man mit verschiedenen Reagenzien verschiedene Empfindlichkeiten, wie aus den Angaben der Tabelle VI zu ersehen ist.

Tabelle VI.

$Ag^{·}$ + Tannin	$2{,}41 \cdot 10^{-2}$	$Au^{···}$ + Tannin	$5{,}07 \cdot 10^{-2}$
$Ag^{·}$ + NH_2OH	$3{,}00 \cdot 10^{-2}$	$Au^{···}$ + NH_2OH	$1{,}83 \cdot 10^{-2}$
$Hg^{··}$ + $SnCl_2$	$27{,}10 \cdot 10^{-2}$	$Au^{···}$ + $C_6H_5NHNH_2$	$7{,}25 \cdot 10^{-2}$

Deutlicher ist das aus Tabelle VII zu ersehen, in der einerseits die Löslichkeit einiger Verbindungen und andererseits die Reaktionsempfindlichkeit, die auf Bildung derselben Verbindung beruht, angegeben ist. Wenn die Empfindlichkeit umgekehrt proportional der Löslich-

[11]) P. Seelhorst, Dissertation (Weida in Thüringen 1928).

keit wäre, so hätte man z. B. für die Reaktionen, die auf der Bildung von HgS, Ag_2S, ZnS usw. beruhen, viel größere Empfindlichkeit zu erwarten.

Tabelle VII.

Verbindung	Löslichkeit, Grammol im Lit. (18°)	Empfindlichkeit in γ für 10 ccm
Ag_2S	$5{,}5 \cdot 10^{-7}$	$11{,}95 \cdot 10^{-2}$
PbS	$3{,}6 \cdot 10^{-6}$	$1{,}52 \cdot 10^{-2}$
HgS	$5{,}3 \cdot 10^{-8}$	$13{,}55 \cdot 10^{-2}$
CdS	$0{,}9 \cdot 10^{-5}$	$19{,}48 \cdot 10^{-2}$
FeS	$7{,}0 \cdot 10^{-5}$	$3{,}58 \cdot 10^{-2}$
MnS	$6{,}9 \cdot 19^{-5}$	$41{,}87 \cdot 10^{-2}$
ZnS	$7{,}0 \cdot 10^{-5}$	$175{,}8 \cdot 10^{-2}$
Hg_2Cl_2	$1{,}00 \cdot 10^{-6}$	$8{,}44 \cdot 10^{-2}$
Hg_2Br_2	$7{,}00 \cdot 10^{-8}$	$6{,}97 \cdot 10^{-2}$
Hg_2J_2	$3{,}00 \cdot 10^{-10}$	$5{,}21 \cdot 10^{-2}$

Bemerkung. In den Tabellen VI und VII sind die Empfindlichkeiten in Mikrogrammionen für 10 ccm oder als Verhältnis der Empfindlichkeit für 10 ccm und dem Ionengewicht des entsprechenden Ions angegeben.

W. Böttger[12]) hat die Annahme gemacht, daß die Empfindlichkeit der chemischen Reaktionen (E) als Summe zweier Faktoren ausgedrückt werden kann:

$$E = L + S,$$

wobei L die Löslichkeit, S die Sichtbarkeit des betreffenden Stoffes bezeichnet. Später zeigten aber W. Böttger und seine Mitarbeiter[13]), daß nur selten die Versuchsergebnisse mit der Theorie übereinstimmen. Das stimmt mit meinen Versuchsergebnissen gut überein, die unzweifelhaft zeigen, daß die Empfindlichkeit der chemischen Reaktionen von mehreren Faktoren abhängt.

6. Vergleich der Reaktionsempfindlichkeit der Kationen und Anionen derselben Reaktion.

Es war zu erwarten, daß die Schlußfolgerungen, welche bei der Untersuchung der Empfindlichkeit der Kationenreaktionen festgestellt wurden, auch für die Anionenreaktionen gelten würden. Diese Schlußfolgerung stimmt im großen und ganzen mit den Tatsachen überein. Sie gilt vor allem für die Farbreaktionen. Die Fällungsreaktionen zeigen jedoch anscheinend manche Abweichungen. Eine Besonderheit ist z. B., daß bei der Untersuchung der Empfindlichkeit der Anionenreaktionen Kolloiderscheinungen anscheinend keine so große Rolle spielen wie bei den Kationenreaktionen. Eine andere Besonderheit stellt die Tatsache dar, daß die Empfindlichkeit einer gegebenen Anionenreaktion nicht immer gleich der Empfindlichkeit der Reaktion des entsprechenden Kations ist. Im folgenden seien diese Unterschiede diskutiert.

Um die erste Besonderheit zu verstehen, muß man berücksichtigen, daß bei der Untersuchung der Empfindlichkeit der Anionenreaktionen in den meisten Fällen konzentriertere Reagenslösungen verwendet wurden als bei den Kationenreaktionen. Ein anderer Umstand, der berücksichtigt werden muß, ist der, daß bei der Untersuchung der Empfindlichkeit der Kationenreaktionen gewöhnlich Alkali- oder Ammoniumsalze von verschiedenen Säuren als Reagenzien benutzt werden, während bei der Bestimmung der Reaktionsempfindlichkeit von Anionen gewöhnlich Salze verschiedener Schwermetalle als Reagenzien verwendet werden. Beachtet man noch, daß zur Bestimmung der Empfindlichkeit einer gegebenen Reaktion das Reagens stets im Überschuß verwendet wird und daß die Koagulationswirkung der verschiedenen Kationen und Anionen verschieden ist, so wird es klar, warum die Bedingungen zur Entstehung von stabilen Kolloidlösungen bei der Bestimmung der Empfindlichkeit der Anionenreaktionen nicht so günstig sind wie bei der Bestimmung der Kationenreaktionen.

Es sei nun auf die zweite Besonderheit eingegangen. Eine Möglichkeit zum Vergleich der Reaktionsempfindlichkeiten von Kationen und Anionen bietet Tabelle VIII, in der zum besseren Vergleich die Empfindlichkeit als Verhältnis zwischen der Empfindlichkeit in γ für 10 ccm und dem Ionengewicht des entsprechenden Ions angegeben ist. Die Tabelle VIII enthält einige von mir bestimmte Reaktionsempfindlichkeiten der Kationen und Anionen derselben Reaktion.

Aus der Tabelle VIII ist zu ersehen, daß die beiden Zahlenwerte nur in wenigen Fällen nahezu gleich groß sind. Bei den übrigen Reaktionen ist entweder die Empfindlichkeit der einen oder anderen Umsetzung größer. Bei manchen Reaktionen sind die Differenzen sehr groß.

Hier soll keine Erklärung der einzelnen Tatsachen folgen, doch sei hervorgehoben, daß nicht nur die spezifischen Eigentümlichkeiten der einzelnen Reaktionen, sondern auch die schon erwähnte Tatsache berücksichtigt werden muß, daß die Bedingungen hinsichtlich der Konzen-

[12]) W. Böttger, Z. angew. Chem. **22**, 1974 (1909); M. Górski, Z. anorg. allg. Chem. **81**, 315 (1913).

[13]) Vgl. L. Guchmann, Dissertation (Leipzig 1914); P. Seelhorst, Dissertation (Weida in Thüringen 1928); I. M. Kolthoff, Z. analyt. Chem. **86**, 34 (1931).

Tabelle VIII.

Nr.	Reaktion	Reaktionsempfindlichkeit des Kations	des Anions
1	$Ba^{\cdot\cdot} + CO_3''$	$81{,}8 \cdot 10^{-2}$	$210{,}0 \cdot 10^{-2}$
2	$Ca^{\cdot\cdot} + CO_3$	$277{,}0 \cdot 10^{-2}$	$700{,}0 \cdot 10^{-2}$
3	$Ag^{\cdot} + S''$	$12{,}0 \cdot 10^{-2}$	$7{,}8 \cdot 10^{-2}$
4	$Pb^{\cdot\cdot} + S''$	$1{,}5 \cdot 10^{-2}$	$10{,}9 \cdot 10^{-2}$
5	$Ba^{\cdot\cdot} + SO_4''$	$4{,}1 \cdot 10^{-2}$	$3{,}2 \cdot 10^{-2}$
6	$Pb^{\cdot\cdot} + SO_4''$	$30{,}5 \cdot 10^{-2}$	$32{,}0 \cdot 10^{-2}$
7	$Sr^{\cdot\cdot} + SO_4''$	$452{,}0 \cdot 10^{-2}$	$1107{,}0 \cdot 10^{-2}$
8	$Ag^{\cdot} + CrO_4''$	$240{,}0 \cdot 10^{-2}$	$3{,}3 \cdot 10^{-2}$
9	$Pb^{\cdot\cdot} + CrO_4''$	$3{,}1 \cdot 10^{-2}$	$6{,}6 \cdot 10^{-2}$
10	$Ba^{\cdot\cdot} + CrO_4''$	$6{,}1 \cdot 10^{-2}$	$13{,}1 \cdot 10^{-2}$
11	$Pb^{\cdot\cdot} + C_2O_4''$	$30{,}50 \cdot 10^{-2}$	$704{,}0 \cdot 10^{-2}$
12	$Ca^{\cdot\cdot} + C_2O_4''$	$13{,}9 \cdot 10^{-2}$	$70{,}4 \cdot 10^{-2}$
13	$Sr^{\cdot\cdot} + C_2O_4''$	$123{,}2 \cdot 10^{-2}$	$35{,}2 \cdot 10^{-2}$
14	$Ba^{\cdot\cdot} + C_2O_4''$	$61{,}4 \cdot 10^{-2}$	$704{,}0 \cdot 10^{-2}$
15	$Ag^{\cdot} + PO_4'''$	$60{,}0 \cdot 10^{-2}$	$2{,}8 \cdot 10^{-2}$
16	$Ca^{\cdot\cdot} + PO_4'''$	$46{,}2 \cdot 10^{-2}$	$419{,}0 \cdot 10^{-2}$
17	$Mg^{\cdot\cdot} + PO_4'''$	$41{,}1 \cdot 10^{-2}$	$140{,}1 \cdot 10^{-2}$
18	$Cu^{\cdot\cdot} + Fe(CN)_6''''$	$15{,}6 \cdot 10^{-2}$	$18{,}0 \cdot 10^{-2}$
19	$Cd^{\cdot\cdot} + Fe(CN)_6''''$	$3{,}9 \cdot 10^{-2}$	$2{,}4 \cdot 10^{-2}$
20	$Fe^{\cdot\cdot\cdot} + Fe(CN)_6''''$	$15{,}1 \cdot 10^{-2}$	$2{,}4 \cdot 10^{-2}$
21	$Fe^{\cdot\cdot} + Fe(CN)_6''''$	$36{,}2 \cdot 10^{-2}$	$1{,}2 \cdot 10^{-2}$
22	$Zn^{\cdot\cdot} + Fe(CN)_6''''$	$7{,}0 \cdot 10^{-2}$	$12{,}0 \cdot 10^{-2}$
23	$Fe^{\cdot\cdot} + Fe(CN)_6'''$	$3{,}6 \cdot 10^{-2}$	$1{,}6 \cdot 10^{-2}$
24	$Ag^{\cdot} + Cl'$	$6{,}0 \cdot 10^{-2}$	$2{,}7 \cdot 10^{-2}$
25	$Hg^{\cdot\cdot} + Cl'$	$8{,}4 \cdot 10^{-2}$	$135{,}0 \cdot 10^{-2}$
26	$Ag^{\cdot} + Br'$	$6{,}0 \cdot 10^{-2}$	$0{,}4 \cdot 10^{-2}$
27	$Ag^{\cdot} + J'$	$3{,}0 \cdot 10^{-2}$	$2{,}3 \cdot 10^{-2}$
28	$Pb^{\cdot\cdot} + J'$	$45{,}9 \cdot 10^{-2}$	$1500{,}0 \cdot 10^{-2}$
29	$Fe^{\cdot\cdot\cdot} + CNS$	$0{,}8 \cdot 10^{-2}$	$4{,}1 \cdot 10^{-2}$

tration der Reagenslösungen und ihrer Wirkung auf den Kolloidzustand bei der Bestimmung der Reaktionsempfindlichkeit des Kations oder des Anions nicht immer gleich sind.

7. Adsorptionsreaktionen.

Außer der Empfindlichkeit von Farb- und Fällungsreaktionen, wurde noch die Empfindlichkeit von Adsorptionsreaktionen untersucht[14]). Zu diesem Reaktionstypus gehören die Reaktionen, bei welchen das Magnesiumkation als Magnesiumhydrat in Gegenwart von Farbstoffen gefällt wird. Die Versuche zeigten, daß auf diese Weise sehr kleine Mengen Magnesiumhydrat sichtbar gemacht werden können und daß der Einfluß der verschiedenen Farbstoffe in dieser Beziehung nicht gleich ist. Es wurde ferner festgestellt, daß diese Reaktionen sowohl als Farbreaktionen als auch als Fällungsreaktionen betrachtet werden können.

Das Studium dieser Reaktionen als Fällungsreaktionen ergab, daß die vollständige Fällung des Magnesiumhydrats sehr viel Zeit erfordert. Das ist ein Beweis dafür, daß das Magnesiumhydrat große Neigung zur Bildung von kolloiden Lösungen besitzt. Die Beobachtungen führten noch zum Schluß, daß die Färbung des Magnesiumhydrats durch die Farbstoffe Toluylenorange, Azoblau, Chicagoblau, Diaminreinblau usw. kein physikalischer Vorgang, d. h. keine Adsorption in engerem Sinne des Wortes ist, sondern durch größere Affinitätskräfte bedingt wird.

[14]) Z. Karaoglanov, Z. analyt. Chem. **119**, 16 (1939).

8. Besondere Erscheinungen.

Mit dem bisher gesagten sind die besonderen Tatsachen und Erscheinungen, die bei Reaktionen zwischen stark verdünnten Lösungen verlaufen, nicht erschöpft. Sehr bemerkenswert sind ebenfalls die Tatsachen, welche bei der Bestimmung der Reaktionsempfindlichkeit des Lithiumkations mit den Anionen der Kohlensäure, Phosphorsäure und Arsensäure festgestellt wurden. Es wurde bei diesen Untersuchungen beobachtet, daß die charakteristischen Merkmale dieser Reaktionen sehr stark von der Temperatur und der Versuchsdauer abhängen. Am eigenartigsten ist hier die Tatsache, daß Proben, die bei gewöhnlicher Temperatur auch nach 48 Stunden keine Abscheidung liefern, einen Niederschlag ergeben, sobald sie bis zum Sieden erwärmt werden. — Selbstverständlich wird dadurch auch die Reaktionsempfindlichkeit gesteigert. Es wurde z. B. gefunden, daß bei Zimmertemperatur die Reaktion LiCl + 1 ccm n-Na_2HPO_4-Lösung die Empfindlichkeit 46600 γ Li für 10 ccm besitzt, während dieselbe Reaktion beim Erwärmen die Empfindlichkeit 6400 γ Li für 10 ccm zeigt. Auffallend ist hier auch die Tatsache, daß bei Proben, die bei hoher Temperatur sehr geringe Fällungen liefern, diese auch bei längerem Stehen und Schütteln nicht gelöst werden.

Diese Untersuchungen führten noch zum Schluß, daß der günstige Einfluß, den die Temperatur auf die Empfindlichkeit dieser Reaktion ausübt, nicht einer Abnahme der Löslichkeit des Reaktionsproduktes mit steigender Temperatur zuzuschreiben ist, wie angenommen wird. Vielmehr ist die Beobachtung darauf zurückzuführen, daß es sich hier um chemische Vorgänge handelt, deren Geschwindigkeit aus unbekannten Gründen bei gewöhnlicher Temperatur sehr gering und bei hoher Temperatur viel größer ist.

Ein größeres Interesse beansprucht die bei diesen Untersuchungen festgestellte Tatsache, daß bei Verwendung von o-Oxychinolin als Reagens für das Magnesium unter sonst gleichen Versuchsbedingungen die Abscheidungen zuerst in den Proben sichtbar werden, die weniger

Magnesium enthalten. Es wurde z. B. bei einer Versuchsreihe, bei der als Reagens 0,1 ccm einer 2proz. alkoholischen Lösung von o-Oxychinolin und 1 ccm einer n-NH_3 zur Verwendung kam, beobachtet, daß die Probe, die 239 γ Mg für 10 ccm enthielt, die charakteristische Erscheinung früher lieferte als die Probe mit 2390 γ Mg für 10 ccm.

Eine andere ähnliche Tatsache wurde bei der Reaktion festgestellt, die beim Zusammenbringen von Lösungen von Ammoniak bzw. Ammoniumionen einerseits und Phenol (Natriumphenolat) + Natriumhypochlorit andererseits abläuft. — Um den Verlauf dieser Reaktion näher zu verfolgen, wurden Versuche mit verhältnismäßig geringen Reagensmengen angestellt. Es wurde gefunden, daß bald nach dem Zusammenbringen der Lösungen alle Proben farblos blieben. Die Färbung (grünlich) erschien aber nach einigen Minuten, und zwar zuerst in der Probe, die 2010 γ NH_3 für 10 ccm enthielt, erst später wurde die Probe mit 20100 γ NH_3 für 10 ccm gefärbt. Die Erscheinung ist gut reproduzierbar.

Diese Beobachtungen zeigen also, daß die charakteristischen Erscheinungen der Reaktionen nicht immer der Menge der zu prüfenden Substanz proportional sind. — Eine ähnliche Tatsache wurde zusammen mit I. Dalakmanski festgestellt, und zwar bei der Untersuchung der Reaktion $AgNO_3 + Cl'$. Dabei wurde gefunden, daß, wenn die Reaktion $AgNO_3$ + HCl mit einer Salzsäurelösung ausgeführt wird, deren Konzention größer als 0,0001 normal ist, der Vorgang keine Besonderheiten zeigt. Wenn aber die Salzsäure 0,0001 normal ist, so beobachtet man, daß Proben, die mehr $AgNO_3$ enthalten, keine charakteristischen Erscheinungen zeigen, während diese bei Proben mit weniger $AgNO_3$ auftreten. Das wird aus den Angaben der Tabelle IX klarer.

Tabelle IX.

Nr.	Silbernitrat-Lösung	H_2O ccm	0,0001 n-HCl ccm	Beobachtete Erscheinungen: Bald nach dem Zusammenbringen der Lösungen	Beobachtete Erscheinungen: 24 Stunden nach dem Zusammenbringen der Lösg.	Die Ag-Menge in der Probe in γ für 10 ccm
1	1 ccm $AgNO_3$ I	8	1	Keine Opaleszenz	Sehr schwache Opaleszenz	10404
2	1 „ „ II	8	1	Sehr schwache Opaleszenz	Bemerkbare Opaleszenz	1040
3	1 „ „ III	8	1	Gut bemerkbare Opaleszenz	Gut bemerkbare Opaleszenz	104
4	1 „ „ IV	8	1	Sehr schwache Opaleszenz	Bemerkbare Opaleszenz	10,4
5	8 „ „ V	1	1	Keine Opaleszenz	Sehr schwache Opaleszenz	8,3

Aus der Tabelle IX ist zu ersehen: wenn für die Versuche je 1 ccm einer 0,0001 normalen Salzsäurelösung verwendet wird und die Beobachtungen bald nach dem Zusammenbringen der Lösungen stattfinden, dann gibt die Probe mit 1 ccm $AgNO_3$ I keine charakteristischen Erscheinungen. Die Probe mit 1 ccm $AgNO_3$ II liefert eine kaum sichtbare Suspension (Opaleszenz); die Probe mit 1 ccm $AgNO_3$ III liefert die am besten sichtbare Suspension und so fort. — Ähnliche Erscheinungen beobachtet man, wenn man die Beobachtungen 24 Stunden nach dem Zusammenbringen der Lösungen beobachtet.

Berücksichtigt man die Zahlen der letzten Spalte, so folgt, daß den charakteristischsten Effekt die Probe liefert, die nur 104 γ Ag enthält, während die Probe Nr. 1 mit 100mal mehr Ag keine oder sehr unbedeutende Opaleszenz ergibt.

Die Untersuchungen I. Dalakmanskis zeigten noch, daß ähnliche Erscheinungen beobachtet werden, wenn als Reagenzien 0,0001 normale Lösungen von KCl, $BaCl_2$, $AlCl_3$, KBr, KJ zur Verwendung gelangen.

Die Versuche ergeben also, daß unter bestimmten Bedingungen manche Reaktionen so verlaufen, daß bei sonst gleichen Bedingungen die konzentrierteren Lösungen einer Substanz keine charakteristischen Erscheinungen liefern, dagegen die verdünnteren. Deutet man diese Tatsachen auf gewöhnliche Weise, so ist daraus zu schließen, daß Reaktionen zwischen verdünnteren Lösungen mit größerer Geschwindigkeit oder vollständiger verlaufen als Reaktionen zwischen konzentrierteren. Diese Schlußfolgerung widerspricht aber dem Massenwirkungsgesetze!

Es ist zur Zeit schwer, eine befriedigende Erklärung dieser Tatsachen zu geben. Bei ihrer Deutung ist jedenfalls zu berücksichtigen, daß nicht nur Fällungsvorgänge, sondern auch Farbreaktionen ähnliche Erscheinungen liefern. Es ist weiterhin zu berücksichtigen, daß Erscheinungen dieser Art nicht selten sind. Man findet solche auch bei Reaktionen organischer Verbindungen. Ich habe z. B. ähnliches beobachtet bei der Benützung des Bromwassers als Reagens für Phenol und Anilin; bei der Verwendung von Formaldehyd und konzentrierter H_2SO_4 als

Reagens für die Salizylsäure, bei der Reaktion zwischen Formaldehyd und Fehling'scher Lösung usw.

Obwohl diese Beobachtungen anscheinend mit den oben erwähnten zusammenfallen, scheinen sie in Wirklichkeit doch ganz verschiedene Ursachen zu haben. Während z. B. bei einigen der erwähnten organischen Reaktionen ein Überschuß der zu prüfenden Substanz mit dem primären Reaktionsprodukte die Bildung eines neuen, und zwar leicht löslichen sekundären Produktes zu bewirken scheint, so ergibt sich der Eindruck, daß bei den Tatsachen, welche bei der Untersuchung der Reaktion zwischen $AgNO_3$ + Cl' festgestellt wurden, kolloidchemische Erscheinungen die erste Rolle spielen. Mit anderen Worten, eine gründlichere Untersuchung der Tatsachen führt zum Schluß, daß die Ursachen der anscheinend ähnlichen besonderen Effekte verschieden sein kann und von Fall zu Fall zu entscheiden sind.

Hier soll noch einmal die Grenzkonzentration des Reagens in Betracht gezogen werden. Wie aus Tabelle II zu ersehen, ist die Grenzkonzentration der Salzsäure für die Reaktion $AgNO_3$ + HCl ca. 1 ccm 0,00002 normale Salzsäurelösung, d. h. 1 ccm dieser Säure, verdünnt bis 10 ccm, liefert keine Reaktion für Silberkationen, auch wenn die Konzentration des Silbernitrats 0,01 n ist. — Berücksichtigt man, daß das Löslichkeitsprodukt des AgCl $1{,}12 \cdot 10^{-10}$ ist, so folgt daraus, daß in 10 ccm einer Lösung, die 1 ccm 0,00002 n-HCl-Lösung und 1 ccm von einer 0,01 n-$AgNO_3$-Lösung enthält, eine genügende Konzentration von Ag' und Cl' vorhanden ist, um das Löslichkeitsprodukt des AgCl zu überschreiten. Die Tatsachen zeigen aber, daß auch bei konzentrierterer $AgNO_3$-Lösung kein Fällungsvorgang zu beobachten ist.

Das für das Silberchlorid Gesagte gilt in höherem Maße für das AgBr und für das AgJ. Das geht aus dem folgenden klar hervor. Das Löslichkeitsprodukt des AgBr ist $1{,}0 \cdot 10^{-13}$. Daraus folgt: Damit in einer Lösung, die Silberkationen und Bromanionen enthält, eine Fällung von Silberbromid entstehen kann, ist es notwendig, daß die Konzentration der Bromionen

$$[Br'] > \sqrt{10^{-13}} > 3{,}2 \cdot 10^{-7}$$

ist. — Andererseits ist die Grenzkonzentration von HBr für die Reaktion $AgNO_3$ + HBr 0,00002 n-Lösung. Diese Konzentration ist bedeutend größer, als die oben berechnete und trotzdem erzeugt sie keine Fällung von AgBr, auch wenn die Konzentration der Silberkationen höher ist.

Dasselbe gilt noch mehr für das Löslichkeitsprodukt des AgJ und für die Grenzkonzentration des KJ bei der Fällungsreaktion $AgNO_3$ + KJ.

III. Faktoren von anderer Natur.

1. Die Art der Beobachtung.

Die Art der Beobachtung ist ebenfalls wichtig bei der Bestimmung der Reaktionsempfindlichkeit. Selbstverständlich kann man mit speziellen Beobachtungsapparaten größere Empfindlichkeit erreichen. Bei meinen Untersuchungen wurden die Beobachtungen mit freiem Auge, bei diffusem hellem Licht und unter Zuhilfenahme weißer und schwarzer Papierflächen angestellt. Dasselbe gilt für die Untersuchungen der meisten anderen Forscher. Dadurch wird der praktische Zweck verfolgt, die Erfassungsgrenze der Reaktionen unter gewöhnlichen Bedingungen zu bestimmen.

Es sind aber von W. Böttger und Mitarbeitern[15]) auch Untersuchungen ausgeführt worden, bei welchen ein spezieller Beobachtungsapparat benutzt worden ist. Wie aus Tabelle X

Tabelle X.

Nr.	Reaktion auf	Abgeschied. Stoff	Konzentration des Reagens und anderer Zusätze	Empfindlichkeit in γ für 10 ccm ohne Apparat	mit Apparat
1	$Pb^{\cdot\cdot}$	$PbSO_4$	H_2SO_4 = 0,2 n	29	17
2	$Ag^{\cdot}$	AgCl	HCl = 0,2 n + HNO_3 = 0,2 n	12,6	5
3	$Hg^{\cdot\cdot}$	HgCl	$SnCl_2$ = 0,2 n	20	4
4	$Cu^{\cdot\cdot}$	$Cu_2Fe(CN)_6$	$K_4Fe(CN)_6$ = 0,05 n + 0,2 n HCl	14	1,2
5	$Bi^{\cdot\cdot\cdot}$	BiOCl	HNO_3 = 0,002 n + KCl = 0,1 n + Na-azetat 0,012 n	43	5
6	$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$	$Fe_4[Fe(CN)_6]_3$	$K_4Fe(CN)_6$ = 0,05 n + HCl = 0,01 n	3,4	3,4
7	$Ni^{\cdot\cdot}$	Ni-Dimethylglyoxim	0,25proz. alkoholische Lösung (1 : 10 verdünnt)	1,2	0,8
8	$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$	$Fe(CNS)_3$	KCNS = 0,25 n	0,6	1,0
9	$Zn^{\cdot\cdot}$	$Zn_2Fe(CN)_6$	$K_4Fe(CN)_6$ = 0,05 n + HCl = 0,2 n	26	0,08
10	$Pb^{\cdot\cdot}$	$PbCl_2$	HCl = 0,2 n	6400	7100

hervorgeht[16]), wird auf diese Weise meistens, aber nicht immer, eine größere Empfindlichkeit erreicht.

Ohne die wissenschaftliche Bedeutung der Empfindlichkeitsbestimmungen mit speziellen Apparaten verkleinern zu wollen, bin ich der Meinung, daß es vorzuziehen ist, die Beobachtungen bei der Bestimmung der Reaktionsempfindlichkeit auf gewöhnliche Weise, ohne Anwendung von speziellen Apparaturen, auszuführen.

2. Die Bedeutung der Versuchsdauer.

Diese Untersuchungen zeigten, daß die Versuchsdauer eine sehr wichtige Rolle bei der Bestimmung der Reaktionsempfindlichkeit spielt. Die Bedeutung dieses Faktors wird gewöhnlich nicht genug beachtet; sie wird noch größer, wenn man berücksichtigt, daß verschiedene Verfasser die Beobachtungen nach verschiedenen Zeiten angestellt haben. Es zeigte sich aber, daß die Mannigfaltigkeit in dieser Beziehung sehr groß ist. In manchen Fällen ist die Dauer der Beobachtung von wesentlicher Bedeutung und dann muß die endgültige Feststellung des Reaktionseffektes nach Verlauf einer größeren Zeit erfolgen. Bei anderen Fällen wieder ist derselbe Faktor von keiner wesentlichen Bedeutung und dann kann die Beobachtung bald nach dem Zusammenbringen der Lösungen geschehen, dabei gibt es natürlich auch Fälle zwischen diesen beiden Möglichkeiten.

Die folgenden Beispiele werden die große Mannigfaltigkeit in dieser Beziehung zeigen.

a) Die Reaktion $NH_3 + HgCl_2$. Für die Bestimmung der Empfindlichkeit dieser Reaktion wurde eine Ausgangslösung von Ammoniak verwendet, die 0,0201 g NH_3 in 1 ccm enthielt und eine bei Zimmertemperatur gesättigte Lösung von $HgCl_2$. Die Versuche wurden bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt und ergaben folgende Resultate:

Tabelle XI.

Nr.	Ammoniaklösung	H_2O ccm	Gesättigte $HgCl_2$-Lösg. ccm	Beobachtete Erscheinungen
1	1 ccm NH_3 I	8	1	Sehr starke Fällung, sofort
2	1 „ „ II	8	1	Sehr starke Fällung, sofort
3	1 „ „ III	8	1	Schwache Suspension, sofort
4	8 „ „ IV	1	1	Sehr schwache Suspension, nach 5 Stunden
5	7 „ „ IV	2	1	Sehr schwache Suspension, nach 24 Stunden
6	1 „ „ III	4	5	Sehr schwache Suspension, nach 5 Stunden
7	0,8 „ „ III	4,2	5	Sehr schwache Suspension, nach 24 Stunden
8	7,0 „ „ IV	2,5	0,5	Sehr schwache Suspension, nach 2 Stunden
9	6,0 „ „ IV	3,5	0,5	Sehr schwache Suspension, nach 16 Stunden

Es folgt aus der Tabelle XI, daß die Reaktionsempfindlichkeit, wenn die Reagensmenge 1 ccm $HgCl_2$ ist, die Werte hat:

Gleich nach dem Zusammenbringen
(Nr. 3) = 201 γ NH_3 in 10 ccm.
Nach 5 Stunden
(Nr. 4) = 161 γ NH_3 in 10 ccm.
Nach 24 Stunden
(Nr. 5) = 141 γ NH_3 in 10 ccm.

Wenn die Reagensmenge 5 ccm $HgCl_2$-Lösung ist, so ist die Reaktionsempfindlichkeit:

Nach 5 Stunden
(Nr. 6) = 201 γ NH_3 für 10 ccm.
Nach 24 Stunden
(Nr. 7) = 165 γ NH_3 für 10 ccm.

Und wenn die Reagensmenge 0,5 ccm $HgCl_2$-Lösung ist, so ist die Reaktionsempfindlichkeit:

Nach 2 Stunden
(Nr. 8) = 141 γ NH_3 für 10 ccm.
Nach 16 Stunden
(Nr. 9) = 121 γ NH_3 für 10 ccm.

b) Die Reaktion $LiCl + Na_2HPO_4 + KOH$. Für die Untersuchung dieser Reaktion wurde eine Ausgangslösung von LiCl, die 0,01164 g Li in 1 ccm enthielt und normale Lösungen von Na_2HPO_4 und KOH verwendet. In Tabelle XII sind die Resultate der Versuche bei gewöhnlicher Temperatur wiedergegeben.

Es wurden hierbei folgende Erscheinungen beobachtet: Nr. 2 und 3 zeigten nach 3—4 Minuten keine Fällung, Nr. 1 nach 4 Stunden. Nr. 4—8 ergaben auch nach 24 Stunden keine Fällung. Nr. 9 hat nach 24 Stunden eine sehr geringe Fällung gegeben und Nr. 5 erst nach 48 Stunden.

Es folgt aus diesen Versuchsergebnissen,

[15]) W. Böttger, Qualitative Analyse, 4.—7. Auflage (Leipzig 1925); L. Guchmann, Dissertation (Leipzig 1914); M. Górski, Z. anorg. allg. Chem. **81**, 315 (1913); P. Seelhorst, Dissertation (Weida in Thüringen 1928).

[16]) W. Böttger, Mikrochemie, Sonderband „Emich-Festschrift", **1930**, S. 29.

Tabelle XII.

Nr.	LiCl-Lösung	H_2O ccm	Na_2HPO_4 ccm	KOH ccm
1	1 ccm LiCl I	7	1	1
2	2 „ „ I	6	1	1
3	3 „ „ I	5	1	1
4	8 „ „ II	0	1	1
5	5 „ „ II	3	1	1
6	3 „ „ II	5	1	1
7	1 „ „ II	7	1	1
8	7 „ „ II	1	1	1
9	6,5 „ „ II	1,5	1	1
10	6,0 „ „ II	2	1	1

daß die Grenzversuche und die Reaktionsempfindlichkeiten sind:

a) Bald nach dem Zusammenbringen der Lösungen ist der Grenzversuch Nr. 2 und die Reaktionsempfindlichkeit 23280 γ Li für 10 ccm.

b) Nach 4 Stunden ist der Grenzversuch Nr. 1 und die Reaktionsempfindlichkeit 11640 γ für 10 ccm.

c) Nach 24 Stunden ist der Grenzversuch Nr. 9 und die Reaktionsempfindlichkeit 7566 γ Li für 10 ccm.

d) Nach 48 Stunden ist der Grenzversuch Nr. 5 und die Reaktionsempfindlichkeit 5820 γ Li für 10 ccm.

Ungefähr dieselben Resultate wurden erhalten, als das Fällungsmittel aus 2,5 ccm n-Na_2HPO_4-Lösung und 2,5 n-KOH-Lösung bestand.

c) Die Reaktion NH_4Cl + KOH + J. Es wurden für die folgenden Versuche eine 0,1 n Jodlösung — wie sie in der Jodometrie gebraucht wird — eine n-Kalilauge und eine Ausgangslösung von NH_4Cl, die 0,0254 g NH_4 in 1 ccm enthält, verwendet. In Tabelle XIII sind die Resultate der Versuche angegeben:

Tabelle XIII.

Nr.	NH_4Cl-Lösung	H_2O ccm	n-KOH ccm	0,1 n-J ccm	Beobachtete Erscheinungen
1	1 ccm NH_4Cl II	6,7	0,3	2	Schwache Fällung, nach 10 Minuten sehr stark
2	1 „ „ III	6,7	0,3	2	Schwache Fällung, die nach 3 Minuten verschwindet
3	5 „ „ IV	2,7	0,3	2	Schwache Fällung, die nach 1 Minute verschwindet
4	2,5 „ „ IV	5,2	0,3	2	Sehr schwache Fällung, die schnell verschwindet
5	0 „ „ 0	7,7	0,3	2	Blindversuch

In der letzten Spalte der Tabelle XIII sind die beobachteten Erscheinungen angegeben. Diese Reaktion stellt also ein Beispiel für eine Fällungsreaktion dar, bei der die Reaktionsempfindlichkeit mit der Zeitdauer abnimmt.

Im folgenden seien noch einige Beispiele für Reaktionen angegeben, bei welchen die Versuchsdauer ebenfalls von wesentlicher Bedeutung ist:

d) Die Farbreaktion $Fe^{..}$ + Dimethylglyoxim zeigt die Besonderheit, daß die Färbung beim Stehen verschwindet. Demzufolge muß man bei der Bestimmung der Empfindlichkeit dieser Reaktion die Beobachtungen bald nach dem Zusammenbringen der Lösungen stattfinden lassen. Dasselbe gilt für die Farbreaktion $Na_2S_2O_3$ + $FeCl_3$.

e) Die Erscheinungen, welche die Reaktion $Zn^{..}$ + Resorzin charakterisieren, sind die folgenden: Setzt man zu einer ammoniakalischen Zink enthaltenden Lösung eine 2proz. alkoholische Resorzinlösung hinzu, so wird zuerst nichts besonderes beobachtet. Beim Stehen wird jedoch die Flüssigkeit blau, und zwar von oben nach unten. Demzufolge muß bei der Bestimmung der Empfindlichkeit dieser Farbreaktion die Beobachtung unbedingt nach großer Zeitdauer stattfinden.

f) Diese Untersuchungen haben gezeigt, daß die Dauer der Einwirkung von wesentlicher Bedeutung hauptsächlich bei der Bestimmung der Empfindlichkeit von Fällungsreaktionen ist. Es folgt daraus, daß eine bestimmte Zeit vergehen muß, damit ein unlösliches Reaktionsprodukt sichtbar wird. Mit anderen Worten, die Entstehung eines sichtbaren Niederschlags ist ein komplizierter Vorgang, für dessen Ablauf um so mehr Zeit vergehen muß, je verdünnter die Lösungen sind.

Zu beachten ist ferner, daß, wenn die Bedingungen günstig für die Entstehung kolloider Lösungen sind und die entstandene kolloide Lösung charakteristische Eigenschaften (Farbe, Opaleszenz usw.) besitzt, die Angaben für die Empfindlichkeitswerte ebenfalls nicht wesentlich von der Versuchsdauer abhängig sind. Solche Fällungsreaktionen verhalten sich also in dieser Beziehung wie typische Farbreaktionen.

Die Tatsache, daß die charakteristischen Merkmale einer gegebenen Fällungsreaktion gewöhnlich um so langsamer auftreten, je ver-

dünnter die Lösungen sind, stimmt anscheinend mit dem Massenwirkungsgesetz überein. Die Übereinstimmung ist aber nur scheinbar. Das wird klar, wenn man berücksichtigt, daß die meisten Reaktionen, um die es sich hier handelt, Ionenreaktionen sind, die bekanntlich unendlich schnell verlaufen. Die Versuchsergebnisse haben unzweifelhaft gezeigt, daß die genannten Tatsachen in Zusammenhang stehen mit der Neigung der schwerlöslichen Stoffe, kolloide Lösungen zu bilden.

Es ist selbstverständlich nicht ausgeschlossen, daß das langsame Eintreten der charakteristischen Erscheinungen durch Bildung übersättigter Lösungen oder durch langsamen Ablauf von Kristallisationsvorgängen bedingt ist. Die Tatsachen zeigen aber, daß solche Fälle bei der Bestimmung der Reaktionsempfindlichkeit verhältnismäßig selten auftreten, weil die Bedingungen hierzu ungünstig sind.

IV. Zusammenfassung und allgemeine Folgerungen.

Die Bestimmung der Reaktionsempfindlichkeit der chemischen Reaktionen hat es möglich gemacht, die Reaktionen zwischen sehr verdünnten Lösungen besser zu beobachten. Es zeigte sich dabei, daß die chemischen Reaktionen in sehr verdünnten Lösungen nach dem Massenwirkungsgesetz verlaufen. Doch wurden auch Tatsachen festgestellt, welche unzweifelhaft darauf hindeuten, daß viele Reaktionen größere oder geringere Besonderheiten aufweisen, wenn sie in sehr verdünnten Lösungen verlaufen. Hierher gehören folgende Tatsachen:

1. Es gibt Reaktionen, bei welchen die Abnahme der Reagensmenge eine Zunahme der Reaktionsempfindlichkeit zur Folge hat, mit anderen Worten, es gibt Reaktionen, bei welchen die Abnahme der Reagensmenge einen Ablauf der Umsetzung in verdünnteren Lösungen der zu prüfenden Substanzen ermöglicht.

2. Es wurde gefunden, daß zwar die Grenzkonzentration des Reagens bei vielen Fällungsreaktionen groß genug ist, um — dem Löslichkeitsprodukt nach — einen Niederschlag zu geben, es entsteht jedoch kein Niederschlag.

3. Die Farbe des Reagens ist ebenfalls ein Faktor bei der Feststellung der Empfindlichkeit der Reaktionen. Farbige Reagenzien sind ungünstig in dieser Hinsicht, und zwar um so mehr, je größer ihre Konzentration ist.

4. Indifferente Elektrolyte begünstigen in vielen Fällen die Reaktionsempfindlichkeit, d. h. sie bewirken, daß die Reaktionen auch in verdünnteren Lösungen beobachtet werden können. Es sind aber auch Reaktionen bekannt, bei denen die Anwesenheit von Elektrolyten die Empfindlichkeit vermindert oder auf ganz unerwartete Weise beeinflußt.

5. Empfindlicher sind gewöhnlich solche Reaktionen, bei denen die Reagenslösung alkalisch ist oder bei denen das Reaktionsprodukt in einem alkalischen Medium entsteht.

6. Man kann keine scharfe Grenze zwischen Fällungsreaktionen und Farbreaktionen ziehen. Das beruht auf der bekannten Tatsache, daß der schwerlösliche Stoff oft nicht als grobe feste Phase, sondern als kolloide Lösung oder Suspension erscheint (Regel von P. P. von Weimarn), wenn sehr kleine Mengen eines schwerlöslichen Stoffs in einem gegebenen Lösungsmittel entstehen. — Die Farbreaktionen sind im allgemeinen empfindlicher, und zwar abgesehen davon, ob die Farbe von echten oder kolloiden Lösungen bedingt wird.

7. Gewisse optische Eigenschaften des Reaktionsproduktes — Fluoreszenz und Opaleszenz — sind ebenfalls von erheblicher Bedeutung für die Empfindlichkeit der chemischen Reaktionen oder für das Sichtbarwerden chemischer Umsetzungen in sehr verdünnten Lösungen.

8. Es sind Tatsachen vorhanden, welche zeigen, daß die Empfindlichkeit der chemischen Reaktionen auch von der chemischen Natur des Salzes des zu prüfenden Ions abhängt.

9. Die Abhängigkeit der Empfindlichkeit von der Löslichkeit des Reaktionsproduktes einer gegebenen Reaktion ist nicht immer regelmäßig. Oft haben solche Umsetzungen größere Empfindlichkeit, deren Reaktionsprodukte leichter löslich sind. Die Ursache dieses Umstandes ist hauptsächlich in den Besonderheiten des Kolloidzustandes zu suchen.

10. Zwischen den Erscheinungen, welche bei der Untersuchung von Kationenreaktionen und denjenigen, welche bei Anionenreaktionen festgestellt wurden, sind Unterschiede vorhanden; einer der wichtigsten ist der Umstand, daß die Empfindlichkeit einer gegebenen Kationenreaktion nicht mit der Empfindlichkeit des umgekehrt verlaufenden Vorganges zusammenfällt. Es bestehen vielmehr in manchen Fällen große Unterschiede.

11. Die Reaktion, bei der Magnesiumhydrat ausfällt, kann sehr empfindlich gemacht werden, wenn die Adsorptionsfähigkeit des Niederschlags benutzt wird, mit anderen Worten, die Ent-

stehung sehr geringer Megen Magnesiumhydrats kann durch Adsorption sichtbar gemacht werden.

12. Sehr abweichend sind die Tatsachen, welche bei der Untersuchung der folgenden Reaktionen festgestellt wurden: a) die Reaktion zwischen $MgCl_2$ und o-Oxychinolin; b) die Reaktion zwischen NH_3 oder NH_4^+ einerseits und dem Reagens Phenol (Natriumphenolat) + Natriumhypochlorit andererseits und c) die Reaktion zwischen $AgNO_3$ und Halogenionen. Es wurde gefunden, daß unter gewissen Bedingungen die Erscheinungen, welche diese Reaktionen charakterisieren, nicht proportional der Menge des zu prüfenden Stoffes sind.

13. Die Untersuchungen W. Böttger's und seiner Mitarbeiter haben gezeigt, daß die Angaben für die Reaktionsempfindlichkeit bzw. der Grad der Ausführung der chemischen Reaktionen, ebenfalls davon abhängig sind, ob die Beobachtungen makroskopisch oder mit einem speziellen Beleuchtungsapparat stattfinden. In den meisten Fällen wird größere Empfindlichkeit erreicht, wenn die Beobachtung mit Apparat stattfindet.

14. Die Dauer der Einwirkung ist ebenfalls ein wichtiger Faktor bei der Bestimmung der Reaktionsempfindlichkeit. Bei den Fällungsreaktionen erhöht meistens die Versuchsdauer die Empfindlichkeit. Bei den Farbreaktionen ist die Bedeutung dieses Faktors nicht sehr groß.

Das gründlichere Studium dieser Tatsachen zeigt, daß sie in zwei Gruppen eingeteilt werden können:

a) Versuchsanordnungen, bei welchen wirklich eine vollständigere Ausführung der Reaktion erzielt wird.

b) Versuchsanordnungen, bei welchen das vorhandene Reaktionsprodukt besser sichtbar gemacht wird.

Zu der ersten Gruppe gehören die Umsetzungen, bei welchen die Reaktionsempfindlichkeit größer wird, wenn die Reagensmenge zunimmt. Hier müssen auch die Reaktionen eingereiht werden, bei welchen die Empfindlichkeit mit abnehmender Reagensmenge zunimmt. Die größere Empfindlichkeit der Reaktionen, welche in alkalischem Medium verlaufen, muß ebenfalls auf eine vollständigere Ausführung der Reaktionen unter solchen Bedingungen zurückgeführt werden. — Manche Beobachtungen von Umsetzungen dieser Gruppe bedürfen noch einer gründlicheren Untersuchung.

Interessanter und zahlreicher sind die Fälle, bei welchen die Besonderheiten der Reaktionen in stark verdünnten Lösungen darauf beruhen, daß das Reaktionsprodukt besser sichtbar gemacht wird. Ein augenscheinlicher Fall solcher Reaktionen ist der, bei dem die Adsorptionseigenschaften des Magnesiumhydrats benutzt werden. Die optischen Erscheinungen der Opaleszenz und Fluoreszenz bedingen ebenfalls Erscheinungen, welche zu dieser Grupppe gehören. Auch der Einfluß der Farbe des Reagens gehört zu dieser Gruppe.

Am häufigsten sind aber die Fälle, bei welchen kolloide Lösungen entstehen. Wenn dabei stabile und gefärbte kolloide Lösungen entstehen, bedingen diese die sogenannten Pseudofarbreaktionen. Und wenn die Reaktionen, bei welchen farblose oder schwachgefärbte Kolloide entstehen, in Gegenwart von indifferenten Elektrolyten ausgeführt werden, so flockt die kolloide Lösung aus und das Reaktionsprodukt wird dadurch besser sichtbar.

Der Einfluß der Versuchsdauer auf den Gang der Reaktionen in verdünnten Lösungen ist ebenfalls auf die Entstehung von Kolloidlösungen zurückzuführen. Kolloidchemische Vorgänge spielen wahrscheinlich auch eine Rolle bei der Bestimmung der Grenzkonzentration des Reagens. Hierher gehört auch die Tatsache, daß keine regelmäßige Abhängigkeit zwischen der Löslichkeit des Reaktionsproduktes und der Reaktionsempfindlichkeit besteht.

Es handelt sich also bei den Fällen dieser Kategorie nicht um eine Änderung in der Vollständigkeit der Ausführung der Reaktionen, sondern um das Sichtbarmachen des Reaktionsprodukts, das wegen seiner kolloiden Eigenschaften nicht gesehen werden kann. Mit anderen Worten, es handelt sich bei diesen Fällen nur um eine Verstärkung unserer Sehempfindungen.

Im Verlaufe der vorliegenden Arbeit wurden weiterhin Tatsachen festgestellt, deren Erklärung nicht einfach ist und welche zeigen, daß Reaktionen in sehr verdünnten Lösungen noch andere Besonderheiten aufweisen. Zur gründlicheren Erklärung dieser Tatsachen werden vielleicht neue Untersuchungen beitragen, die noch im Gange sind.

Aus dem Institut für Kolloidchemie der Technischen Hochschule Dresden (Direktor: Prof. Dr. E. Manegold).

Über Kunststoffe II/1.

Die elektrische Leitfähigkeit während der Reaktion von sauren bzw. alkalischen Phenol-Formaldehyd-Gemischen.

Von Erich Manegold und Werner Petzoldt (Dresden).

(Eingegangen am 12. März 1941)

Die Problemstellung.

Die Tatsache, daß Phenol und Formaldehyd in erhitzter wässeriger Lösung durch Zusatz geringer Mengen von Säure oder Alkali mehr oder weniger schnell reagieren, legte den Gedanken nahe, den Ablauf dieser Reaktion durch Messungen der elektrischen Leitfähigkeit zu verfolgen.

Vor allem interessierte uns dabei das Verhalten und der Verbleib des sauren bzw. basischen Katalysators während der Reaktion, dessen Einfluß auf die Leitfähigkeit des Reaktionsgemisches besonders deutlich in Erscheinung treten muß, da die Leitfähigkeit von reinem Phenol bzw. Formaldehyd in Wasser wesentlich kleiner ist als die des sauren bzw. alkalischen Wassers.

In der Literatur haben wir keine Arbeit gefunden, die sich mit dieser Fragestellung schon befaßt hätte, mit Ausnahme einer einzigen russischen Arbeit, die uns nicht im Original zugänglich war. Wir zitieren deshalb das Referat[1]):

„Die Verfasser haben an Hand von experimentellen Daten versucht, die Anwendbarkeit von Änderungen der elektrischen Leitfähigkeit, der Viskosität und der Refraktion während der Phenol-Aldehyd-Harzbildung zum Studium des Reaktionsprozesses zu prüfen. Die zahlreichen Versuche, deren Ergebnisse in Tabellen und Diagrammen wiedergegeben sind, haben bewiesen, daß die Änderung des spezifischen Widerstandes des Reaktionsgemisches den Reaktionsverlauf bei der Phenol-Formaldehyd-Kondensation in saurer Reaktion im Moment der Entmischung genügend deutlich wiederzugeben vermag. Das Studium der Phenol-Aldehyd-Kondensation in alkalischer Lösung hat ergeben, daß hier auch im Anfangsstadium ein charakteristisches Temperaturmaximum auftritt. Die Verff. sind der Meinung, daß die erhaltenen experimentellen Daten vorläufig nur orientierend sind, doch glauben sie, daß die Methode der elektrischen Leitfähigkeitsmessungen nicht nur zur Lösung der theoretischen Fragen, sondern auch als ein Verfahren zur Beobachtung des Reaktionsganges während des Kochens und Trocknens auch unter technischen Produktionsbedingungen von Bedeutung ist."

Wenn aus diesem Referat naturgemäß keine Einzelheiten zu entnehmen sind, so werden wir doch sehen, daß auch unsere Versuche uns zu derselben allgemeinen Auffassung führen, die die russischen Autoren hinsichtlich der Bedeutung der Leitfähigkeitsmessungen für die Erforschung dieser Reaktionen und für die Kennzeichnung des Reaktionsstadiums vertreten.

I. Die Apparatur.

Um die elektrische Leitfähigkeit des Reaktionsgemisches auch bei der Siedetemperatur messen zu können, wurde ein besonderes Leitfähigkeitsgefäß konstruiert, daß sich sehr gut bewährte.

Es bestand aus einem zylindrischen Duranglas-Behälter mit konkav gewölbtem Boden und einem Inhalt von etwa 200 ccm. In die mit Mantelschliff versehene Öffnung konnte mit dem zugehörigen Schliffkonus ein Intensivkühler eingesetzt werden (vgl. Fig. 1).

Um ein Verharzen des Schliffes zu verhindern, wurde er mit einer Mantelkühlung umgeben.

Durch das Innere des Kühlers führte die Achse eines Motor-Rührers. In der oberen Wand des Schliffstopfens waren drei kleinere Mantelschliffe eingeschmolzen. Sie dienten

a) zur Aufnahme der Tauchelektroden aus blankem Pt-Blech,

b) zur Aufnahme eines besonders geformten Thermometers (Meßbereich 20—150°, 1°-Einteilung),

c) zur Einführung des Katalysators bei einer bestimmten Versuchstemperatur.

Die Erhitzung des Gefäßes erfolgte in einem gläsernen Luftbad aus Jenaer Glas, das allseitig bis auf eine Durchblicköffnung mit Asbest bekleidet war. Eine elektrische Heizplatte schloß das Luftbad nach unten hin ab. Die obere Öffnung war mit einer durchbohrten Asbestplatte

[1]) B. A. Lomakin und N. J. Gussewa, Kunststoffe **29**, 145 (1939). „Anwendung von Leitfähigkeits-, Viskositäts- und Refraktionsmessungen zum Studium der Harzbildung". Plastischeskja Massi 2, 281 (1937).

Reaktions-Schema.

$HCHO + C_6H_5OH + H_2O$.

Alkalisches Medium

Reaktions-Effekte

Reaktionsgemisch von 90° nach Zusatz des Alkalis:

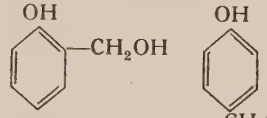
Langsamer Reaktionsverlauf:

Wärmetönung schlecht meßbar

Elektrische Leitfähigkeit ändert sich langsam und durchläuft ein flaches und breites Maximum

Erstprodukte (Kristalle)

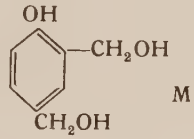
$q_{P/F} = {}^1/_1$



Schm.P. 82°

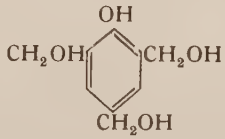
Schm.P. 111—112°

$q_{P/F} + {}^1/_2$



Methylol-Phenole.

$q_{P/F} = {}^1/_3$



?

Manasse. Lederer. Auwers. Hoebner. K. H. Meyer.

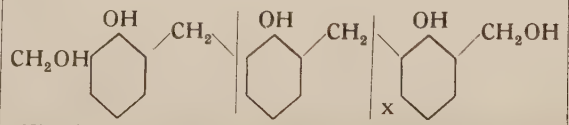
Erhitzen

Zwischenprodukte

$q_{P/F} = {}^1/_1$ bis ${}^1/_{1,5}$

Polymethylen-Phenolalkohole mit und ohne Verzweigung. Ketten u. Ringglieder.

Resole (Bakelit A)



„Flüssig, teigig oder fest, aber schmelzbar u. löslich."
Baekeland.

Saures Medium

Reaktions-Effekte

Reaktionsgemisch von 90° nach Zusatz der Säure

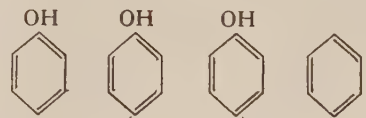
Schneller Reaktionsverlauf:

Wärmetönung gut meßbar

Elektrische Leitfähigkeit ändert sich schnell und durchläuft ein steiles und schmales Maximum

Erstprodukte (Kristalle)

$q_{P/F} = {}^1/_{0,5} \rightarrow {}^1/_1$



Schm.P. 160,2°

Schm.P. 115°

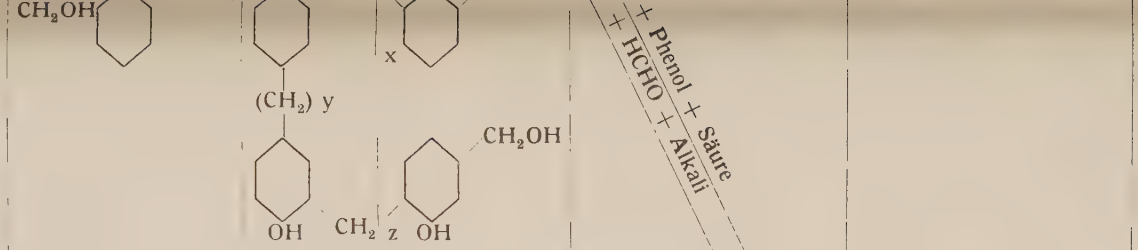
Methylen-Phenole.

Coster v. Voorhout. Traubenberg.

Erhitzen

Zwischenprodukte

$q_{P/F} = {}^1/_{0,5}$ bis ${}^1/_{1,0}$



„In kaltem Zustand spröde, in heißem elastisch, aber einschmelzbar. Quillt in Azeton auf, ohne jedoch sich zu lösen." Baekeland.

Erhitzen (+ Säure)

Thermoplastisch härtbar „Preßmasse"

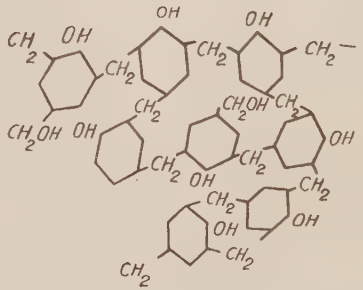
Endprodukte

$q_{P/F} = {}^1/_{1,5}$

$q_{P/F} = {}^1/_{0,5}$ bis ${}^1/_{1,0}$

Polymethylen-Phenol Aggregat „Riesenmolekül"

Resite (Bakelit C)

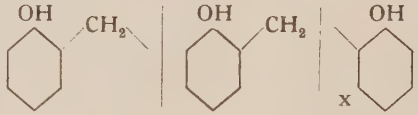


„Unschmelzbar, unlöslich und von allerhöchster Härte. Festigkeit und Widerstandsfähigkeit." Baekeland.

+HCHO (schnell)
+Hexamethylen-tetramin (langsam)

Polymethylen-Phenole mit und ohne Verzweigung. Ketten und Ringe.

Novolake



„Schmelzbar und löslich." Baekeland. Thermoplastisch nicht härtbar, reversibel schmelzbar.

Mit steigender Azidität, Temperatur und Erhitzungsdauer verringert sich die Stabilität der — CH_2OH-Gruppe: Sie zerfällt unter Abspaltung von HCHO oder reagiert unter zwischen- oder innermolekularer Wasserabspaltung.

bedeckt, durch die das Leitfähigkeitsgefäß 13 cm tief in das Luftbad hineinragte.

Die Heizplatte gestattete eine gute Temperaturregulierung und die Einhaltung einer gleichmäßigen Erhitzungsgeschwindigkeit.

Die Leitfähigkeitsmessungen wurden ohne besondere Vorkehrungen in der gewöhnlichen Brükkenschaltung durchgeführt.

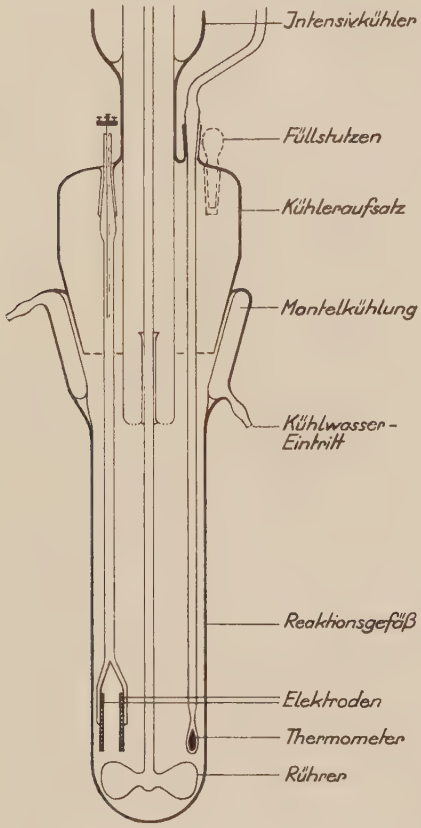


Fig. 1

Besondere Aufmerksamkeit mußte jedoch den Elektroden geschenkt werden: Sie mußten zunächst so geformt sein, daß sie durch den Rührer nicht beschädigt wurden. Ferner mußte ihr gegenseitiger Abstand und ihre Tauchlage in allen Versuchen nahezu konstant sein. Der gegenseitige Abstand durfte nicht zu klein gewählt werden, wenn der Zwischenraum gut durchmischt werden sollte. Unter Berücksichtigung dieser Verhältnisse benutzten wir blanke Pt-Bleche von so großer Steifigkeit, daß auf eine zusätzliche Abstützung senkrecht zur Fläche verzichtet werden konnte. Aus der Fig. 1 sind alle weiteren Einzelheiten leicht zu erkennen.

Die Widerstandskapazität wurde für bestimmte Füllungen mit 0,01 n bzw. 0,001 n KCl-Lösungen bestimmt und im Laufe der Messungen wiederholt geprüft. Sie veränderte sich im Laufe der Untersuchungen von $C = 0{,}136$ bis auf 0,098 1/cm.

II. Die Versuchsergebnisse.

A. Der Versuchsplan.

Die große Zahl der Versuchsvariablen

$$\left(\text{Molverhältnis}\ \frac{\text{Phenol}}{\text{Formaldehyd}} = q_{P/F},\right.$$

Verdünnung mit Wasser, Art und Menge des Katalysators, Höhe und Dauer der Temperatureinwirkung, Erhitzungsgeschwindigkeit) machte die Aufstellung eines bestimmten Versuchsplans notwendig, wenn man nicht die Übersicht verlieren will.

Da es uns zunächst darauf ankam, einen Querschnitt durch das noch unbekannte Gebiet zu legen, beschränkten wir uns im wesentlichen auf die Ermittlung der Abhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit von der Versuchstemperatur und der Dauer der Temperatureinwirkung, indem wir schrittweise von den einfacheren zu den komplizierteren Systemen nach folgendem Schema übergingen:

1. Das Verhalten reaktionsunfähiger Lösungen.
   a) Die reinen Komponenten
      Wasser
      Phenol („purissimum“ Firma Gehe).
   b) Die unären Lösungen
      Formalin-Lösung (35proz. Firma Gehe)
      Formaldehyd-Lösung (Paraformaldehyd Schering-Kahlbaum)
      Phenol + H_2SO_4
      Phenol + NH_4OH
      Wasser + H_2SO_4.
      Wasser + NH_4OH
      Phenol + Wasser.
   c) Die binären Lösungen
      Wasser + Formaldehyd + H_2SO_4
      Wasser + Formaldehyd + NH_4OH
      Wasser + Phenol + H_2SO_4
      Wasser + Phenol + NH_4OH.
2. Das Verhalten reaktionsfähiger Lösungen.
   a) Die binäre Lösung
      Wasser + Phenol + Formaldehyd.
   b) Die ternären Lösungen
      Wasser + Phenol + Formaldehyd + H_2SO_4
      Wasser + Phenol + Formaldehyd + NH_4OH

B. Die Ausführung der Versuche.

Sämtliche Versuche wurden mit einem konstanten Lösungsvolumen von 120 ccm durchgeführt.

Bei einer Füllung mit 120 ccm Wasser und einer Heizstromstärke von 1,2 Ampere (220 Volt) erwärmt sich das Wasser nach der in Fig. 2 dargestellten Kurve (Kühlung und Rührung sind eingeschaltet). Die Temperatur des Luftbades liegt bei allen Versuchen etwa 15° über der des Gefäßinhalts.

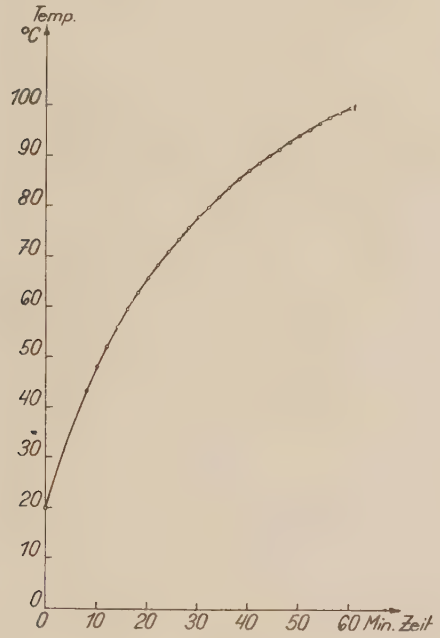


Fig. 2

Nach Füllung des Leitfähigkeitsgefäßes mit dem zu untersuchenden Stoff und nach sorgfältigem Einbau der Kühlvorrichtungen, der Tauchelektroden, des Thermometers und des Rührers wird die Heizplatte mit der obigen Stromstärke eingeschaltet und die Leitfähigkeit in Temperaturintervallen von 5° gemessen, ohne die Rührung zu unterbrechen.

C. Die Ergebnisse.

1. Das Verhalten der reaktionsunfähigen Lösungen.

a) Die Zusammensetzung der Lösungen. Die Zusammensetzung der Lösungen wurde so gewählt, daß die gelösten Mengen in allen Versuchen möglichst die gleichen waren und einem bestimmten Molverhältnis ($q_{P/F}$) entsprechen.

α) Die reinen Komponenten

120 ccm dest. Wasser
120 ccm Phenol.

β) Die unären Lösungen

120 ccm 35proz. käuflicher Formalin-Lösung.
120 ccm 35proz. HCHO-Lösung aus Paraformaldehyd.
120 ccm mit 64,2 g 35proz. HCHO-Lösung aus Paraformaldehyd.
120 ccm Phenol mit 1 ccm 4,7 n (bzw. 20proz.) H_2SO_4-Lösung.
120 ccm Phenol mit 0,75 ccm 13,3 n (bzw. 25proz.) NH_3-Lösung.
120 ccm Wasser mit 1 ccm 4,7 n H_2SO_4-Lösung.
120 ccm Wasser mit 0,75 ccm 13,3 n NH_3-Lösung.
120 ccm wässeriger Lösung mit 70,5 g Phenol.

Die kritische Lösungstemperatur dieser Mischung beträgt etwa 57°.

γ) Die binären Lösungen (Lösungsmittel: Wasser).

120 ccm 35proz. HCHO-Lösung mit 1 ccm 4,7 n H_2SO_4-Lösung.
120 ccm mit 64,2 g 35proz. HCHO-Lösung mit 1 ccm 4,7 n H_2SO_4-Lösung.
120 ccm 35proz. HCHO-Lösung mit 0,75 ccm 13,3 n NH_3-Lösung.
120 ccm mit 64,2 g 35proz. HCHO-Lösung mit 0,75 ccm 13,3 n NH_3-Lösung.
120 ccm mit 70,5 g Phenol und 1 ccm 4,7 n H_2SO_4-Lösung.
120 ccm mit 70,5 g Phenol und 0,75 ccm 13,3 n NH_3-Lösung.

Die hier kurz als „HCHO-Lösung" im Gegensatz zu käuflichem Formalin bezeichneten Lösungen wurden durch Einwägen von 35 g Paraformaldehyd in 100 g Wasser und nachträgliches kurzes Erhitzen auf 70—90° hergestellt. Man erhält klare Lösungen mit einem flockigen Bodensatz. Zu langes Erhitzen an der Luft begünstigt die Cannizarro'sche Umlagerung und die Oxydation des HCHO zu HCOOH.

b) Die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit. Alle diese Lösungen zeigen hinsichtlich der elektrischen Leitfähigkeit keine außergewöhnliche Temperaturabhängigkeit. Sie nimmt mit wachsender Temperatur zu und ändert sich bei konstant ge-

haltener Höchsttemperatur (zwischen 80—120°) mit wachsender Erhitzungsdauer nicht wesentlich.

Nur bei Phenol und wässerigen Phenol-Lösungen, die mit NH_3 versetzt sind, nimmt die Leitfähigkeit mit der Temperatur etwas ab. Vielleicht bilden sich hier Phenolate.

2. Das Verhalten der reaktionsfähigen Lösungen.

a) Die Zusammensetzung der Lösungen.

α) Die binäre Lösung

$q_{P/F} = 1/1$, 6,24 mol. an Phenol.
120 ccm mit 70,5 g Phenol + 64,5 g 35 proz. HCHO-Lösung.

β) Die ternären Lösungen

$\beta_1 \cdot q_{P/F} = 1/0{,}75$ (etwa 100 ccm), 6,65 mol. an Phenol.
62,6 g Phenol + 42,8 g 35 proz. HCHO + 12 Tropfen konz. HCl.
62,6 g Phenol + 42,8 g 35 proz. HCOH + 10 Tropfen 13,5 n H_2SO_4-Lösung (48 proz.).
62,6 g Phenol + 42,8 g 35 proz. HCOH + 0,2 ccm 13,5 n H_2SO_4-Lösung.

$q_{P/F} = 1/0{,}5$ (etwa 100 ccm), 7,5 mol. an Phenol.
70,5 g Phenol + 37,5 g 30 proz. HCOH + 0,2 ccm 13,5 n H_2SO_4-Lösung.

$\beta_2 \cdot$ (120 ccm).

$q_{P/F} = 1/0{,}5$ 8,1 mol. an Phenol, 91,7 g Phenol + 41,7 g 35 proz. HCHO-Lösung + 1 ccm 4,7 n H_2SO_4-Lösung.
$= 1/1$ 6,24 mol. an Phenol, 70,5 g Phenol + 64,2 g 35 proz. HCHO-Lösung + 1 ccm 4,7 n H_2SO_4-Lösung.
$= 1/1{,}5$ 5,0 mol. an Phenol, 56,4 g Phenol + 77,1 g 35 proz. HCHO-Lösung + 1 ccm 4,7 n H_2SO_4-Lösung.

β_3 (120 ccm).

$q_{P/F} = 1/0{,}5$ 8,1 mol. an Phenol, 91,7 g Phenol + 41,7 g 35 proz. HCHO-Lösung + 0,75 ccm 13,3 n NH_3-Lösung.
$= 1/1$ 6,24 mol. an Phenol, 70,5 g Phenol + 64,2 g 35 proz. HCHO-Lösung + 0,75 ccm 13,3 n NH_3-Lösung.
$= 1/1{,}5$ 5,0 mol. an Phenol, 56,4 g Phenol + 77,1 g 35 proz. HCHO-Lösung + 0,75 ccm 13,3 n NH_3-Lösung.

b) Die Temperatur- und Zeitabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit.

α) Die binäre katalysatorfreie Lösung von Phenol und Formaldehyd zeigt ebenso wie die im vorhergehenden Abschnitt untersuchten reaktionsunfähigen Lösungen keine auffällige Temperatur- und Zeitabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit.

Diese Verhältnisse ändern sich aber sehr beträchtlich, wenn wir jetzt zu dieser binären Lösung wenige Tropfen einer Säure oder einer NH_3-Lösung hinzusetzen.

β) Die ternären Lösungen.

β_1) Die Leitfähigkeitsänderungen der mit Säure versetzten Gemische bei steigender, konstanter und fallender Temperatur, „Leitfähigkeits-temperaturkurven" (vgl. Zusammensetzung β_1).

Die eingewogene Menge von Paraformaldehyd wird — entsprechend der oben angegebenen Zusammensetzung — in der abgemessenen Wassermenge bei 90° gelöst, die auf 20° abgekühlte Lösung mit Phenol und Säure versetzt und die Leitfähigkeit bestimmt.

Nun wird die reaktionsfähige Mischung unter dauerndem Rühren im Luftbad erwärmt und von 5° zu 5° die spezifische Leitfähigkeit ermittelt.

Sobald die Temperatur von ca. 100° erreicht ist, wird diese entweder beibehalten und die Änderung der Leitfähigkeit von Minute zu Minute — später in größeren Zeitabschnitten — gemessen, oder die Heizung wird abgestellt und die Leitfähigkeit in entsprechender Weise mit sinkender Temperatur verfolgt.

In den Fig. 3—6 sind die Meßergebnisse graphisch dargestellt. Die zwischen den Meßpunkten eingeschriebenen Zahlen bezeichnen die zugehörigen Zeitintervalle in Minuten.

Alle Leitfähigkeits-Temperaturkurven zeigen dasselbe Verhalten:

Die Leitfähigkeit der reaktionsfähigen Mischung wächst zunächst mit der Temperatur genau so an wie eine reaktionsunfähige Mischung. Sobald aber eine Temperatur von 75—80° — je nach dem Molverhältnis — erreicht ist, steigt die Temperatur sehr viel schneller an, bei ca. 100° setzt ein Aufwallen der Mischung ein, und die Temperatur stellt sich auf einen maximalen Wert von 102—105° ein, bei dem sie kurze Zeit mit nur unbedeutender Veränderung stehen bleibt. Unterdessen erfährt die Leitfähigkeit noch eine geringe Zunahme, bis eine plötzliche Trübung des Gemisches einsetzt und die Leitfähigkeit bei kon-

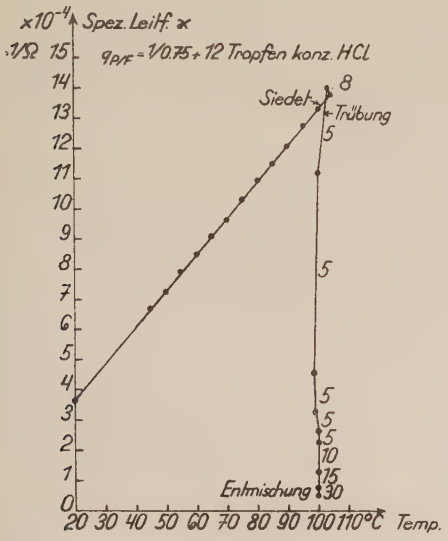


Fig. 3

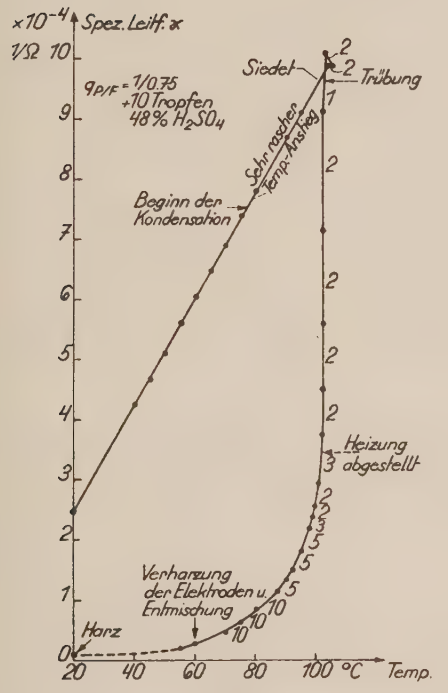


Fig. 4

stanter Temperatur sehr rasch absinkt. Dieser Rückgang verlangsamt sich nach und nach, bis die Leitfähigkeit infolge eintretender Entmischung nicht mehr gemessen werden kann.

Schaltet man die Heizung nach Erreichen der maximalen Temperatur ab, so folgt die Leitfähigkeit beim Abkühlen keineswegs der früheren

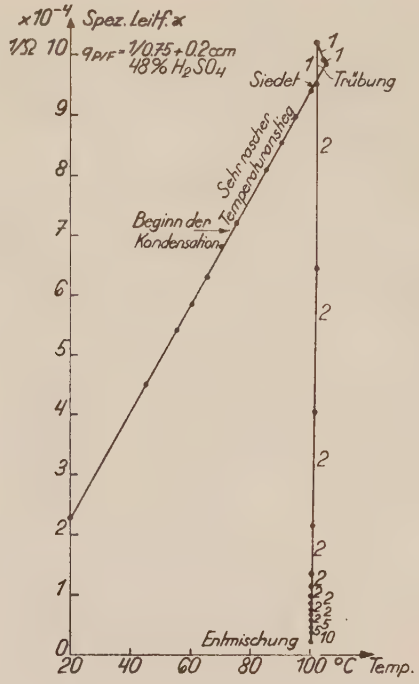


Fig. 5

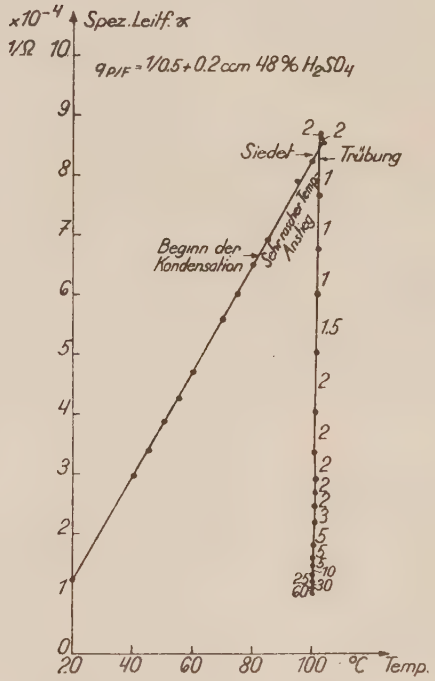


Fig. 6

Erhitzungskurve, sondern sie nimmt anfangs auf einer viel steileren und später auf einer schwächer geneigten Kurve ab. Bei etwa 65° tritt schon sichtbare Entmischung ein (vgl. Fig. 4).

Trotz starker Rührung setzen sich die ausgeschiedenen Reaktionsprodukte zu Boden und führen bei starker Viskositätszunahme eine Verharzung der Elektrodenoberflächen herbei. Die Rührung setzt schließlich aus.

Die eingezeichneten Meßpunkte sind Mittelwerte aus 3—5 verschiedenen Einzelversuchen.

β_2) Die Leitfähigkeitsänderungen der auf 90° erhitzten und dann mit Säure versetzten Gemische („Leitfähigkeits-Zeitkurven" Zusammensetzung vgl. β_2).

Die Einwage von Phenol, Paraformaldehyd und Wasser wurde im Leitfähigkeitsgefäß auf 90° erwärmt. Es bildete sich eine vollkommen klare Lösung, die sich — gemäß den Beobachtungen an der binären Lösung — innerhalb der gewählten Versuchszeiten als reaktionsunfähig erweist.

Jetzt erfolgt unter dauerndem Rühren der Zusatz der abgemessenen Katalysatormenge; die Leitfähigkeit wird anfangs jede halbe Minute und später in größeren Zeitabständen gemessen, wobei die Temperatur des Reaktionsgemisches immer auf 90 bis maximal 95° gehalten wird.

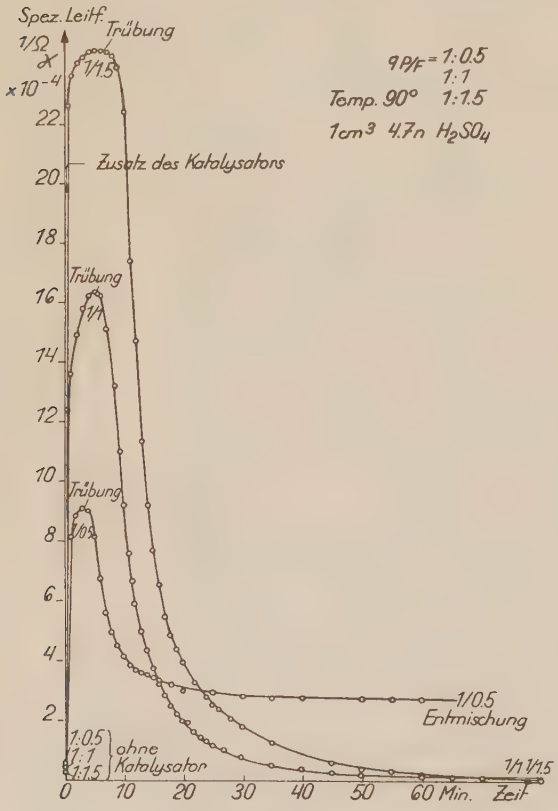


Fig. 7

Wie die Kurven der Fig. 7 zeigen, bewirkt die Zugabe der geringen Säuremenge (1 ccm 4,7 n H_2SO_4) einen rapiden Anstieg der Leitfähigkeit, wobei die Temperatur des Gemisches vorübergehend bis etwa 95° ansteigt.

Nach 3—5 Minuten erreicht sie ihren höchsten Wert, dessen Höhenlage keineswegs — entsprechend der gleichen Säuremenge — für die drei Mischungen konstant ist, sondern um so größer ausfällt, je größer die auf 1 Mol Phenol bezogene Formaldehydmenge ist.

Die Leitfähigkeit bleibt nun auch hier nicht auf dem Höchstwert unverändert stehen, sondern sie sinkt wieder ab, wobei unmittelbar nach Überschreiten des Maximums eine allgemeine Trübung des Gemisches einsetzt, mit deren Zunahme ein zuerst rasch, dann langsamer verlaufender Rückgang der Leitfähigkeit verbunden ist.

Im Verlauf mehrerer Stunden strebt sie einem Grenzwert zu, der sich aber auch hier trotz Konstanthaltung der Temperatur auf 90° und trotz guter Rührung nicht feststellen ließ, da sich das Gemisch mehr und mehr entmischte.

β_3) Die Leitfähigkeitsänderungen der auf 90° erhitzten und dann mit Ammoniak versetzten Gemische („Leitfähigkeits-Zeitkurven" Zusammensetzung β_3).

Setzt man zu den auf 90° erhitzten Gemischen 0,75 ccm 13,3 n NH_3-Lösung hinzu, so ist die äußere Form der Leitfähigkeits-Zeitkurven (Fig. 8) dieselbe wie die der Fig. 7.

Die Änderungen vollziehen sich nur wesentlich langsamer. Bereits der Anstieg auf den Maximalwert beansprucht 30 bis 40mal mehr Zeit als im sauren Medium.

Besonders auffällig ist die Breite des Maximums. Auch hier erfolgt eine Abnahme der Leitfähigkeit mit beginnender Trübung. Sie setzt ziemlich scharf ein und die Leitfähigkeit nimmt schneller ab als sie angestiegen war.

Das Ende der Messungen ist durch das Festwerden des Reaktionsgemisches gegeben.

In der Fig. 9 sind die 6 Kurven der Fig. 7 und 8 im gleichen Maßstab noch einmal eingezeichnet. Man erkennt hier besonders deutlich den krassen Unterschied der Leitfähigkeits-Zeitkurven, wenn die Phenol-Formaldehyd-Reaktion durch Säure oder Ammoniak ausgelöst wird.

Recht auffallend ist, daß bei dem Molverhältnis $q_{P/F} = 0{,}5$ beide Kurven mit wachsender Erhitzungszeit zusammenzulaufen scheinen. (Vielleicht geschieht das auch bei den beiden anderen Molverhältnissen, wenn man nur lange genug wartet?)

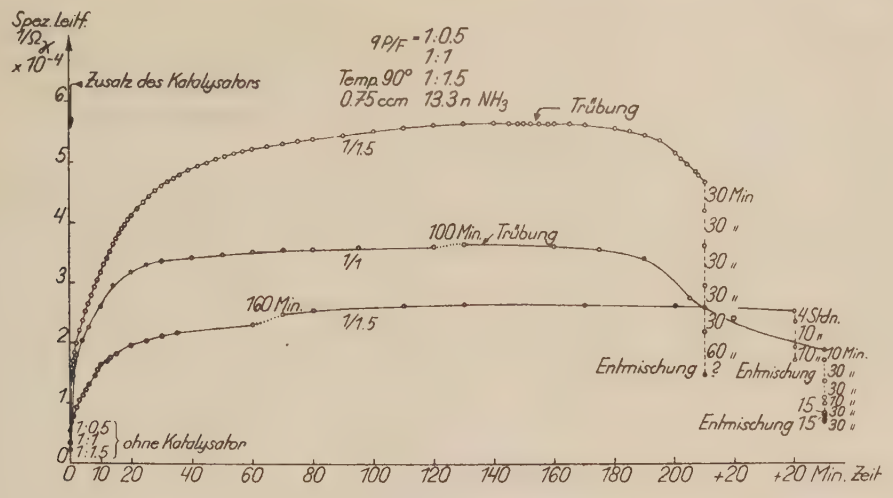


Fig. 8

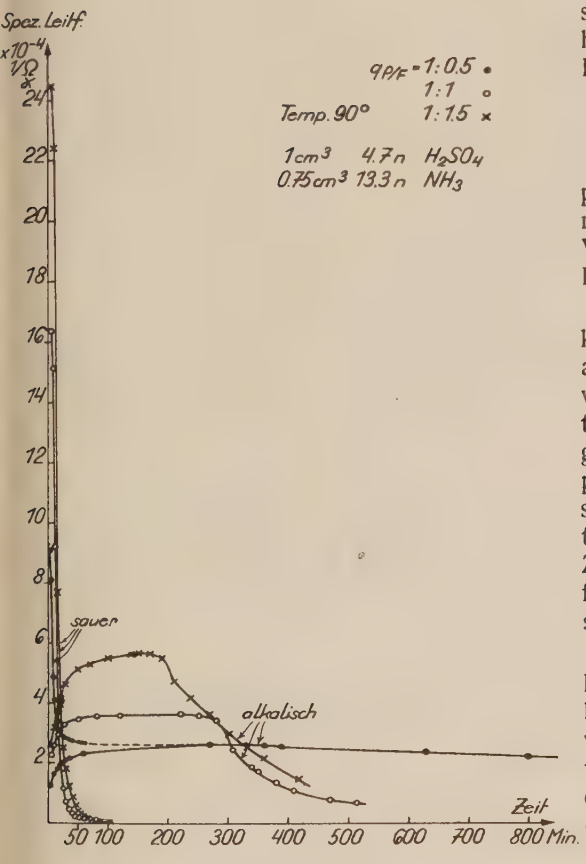


Fig. 9

3. Der Verbleib des Katalysators.

Um über den Verbleib des Katalysators Auskunft zu erhalten, wurde in einem Spezialversuch nach Ablauf der Reaktion die noch vorhandene und durch dest. Wasser extrahierbare Katalysatormenge gravimetrisch bestimmt:

Einwage: 0,1397 g H_2SO_4.
Auswage: 0,131 bzw. 134 g H_2SO_4.

Das als Emulsion vorliegende Reaktionsprodukt wurde hierbei im Scheidetrichter mehrmals mit dest. Wasser ausgezogen und die im Waschwasser vorhandene Schwefelsäure als $BaSO_4$ bestimmt.

Wir wollen aus diesem Einzelversuch noch keine weiterreichenden Schlüsse ziehen und auch auf die Wiedergabe der Leitfähigkeitsmessungen verzichten, die nach der Entmischung des Reaktionsproduktes an den getrennten Phasen ausgeführt wurden, denn es handelt sich hier um polynäre Lösungen unbekannter Zusammensetzung, deren Leitfähigkeit erst dann quantitative Rückschlüsse gestattet, wenn die analytische Zusammensetzung dieser Lösungen und die Leitfähigkeit von „synthetischen Reaktionsgemischen" bekannt ist.

Es scheint jedoch aus unseren Messungen hervorzugehen, daß der Katalysator unverbraucht die Reaktion übersteht und sich in der wässerigen Phase anreichert. Solange das Reaktionsprodukt als Emulsion vorliegt oder sich zu einer groben Emulsion zerteilen läßt, kann man die Säure fast vollständig aus dem ausreagierten Reaktionsgemisch zurückgewinnen.

III. Die theoretischen Ergebnisse.

Vergleicht man die experimentellen Ergebnisse der hier mitgeteilten Leitfähigkeitsmessungen mit den kalorimetrischen Meßergebnissen

unserer früheren Arbeit[2]), so zeigt sich folgender wichtiger Zusammenhang:

a) Die in einem Kalorimeter auf ca. 90° erhitzten Phenol-Formaldehydgemische setzen nach Zusatz von wenig Säure eine Wärmemenge in Freiheit, die die Temperatur der Kalorimeterflüssigkeit in einem zeitlich scharf begrenzten Sprung ansteigen läßt. Nach Ablauf von etwa 5 Minuten ist das Temperaturgleichgewicht im Kalorimeter wiederhergestellt. Der Temperatursprung, der auf eine große Reaktionsgeschwindigkeit zurückzuführen ist, gestattet ohne weiteres eine Berechnung der molekularen Reaktionswärme.

Unter den gleichen Versuchsbedingungen steigt nach dem Säurezusatz die elektrische Leitfähigkeit rapide an, erreicht nach etwa 5 Minuten ein Maximum und sinkt dann sehr schnell auf kleine Werte ab, wobei sich das Reaktionsgemisch beim Erreichen der maximalen Leitfähigkeit in steigendem Maße trübt und schließlich entmischt.

b) Ersetzt man die Säure durch eine geringe Ammoniakmenge, so sind die Temperaturänderungen der Kalorimeterflüssigkeit nicht mehr zeitlich scharf begrenzt, sondern die Temperatur steigt nach einem kleinen Anfangssprung kontinuierlich weiter an und strebt asymptotisch einem Gleichgewichtswert zu, der jedoch bei den von uns gewählten Versuchszeiten nicht erreicht wurde.

Reaktionswärmen konnten deshalb im ammoniakalischen Medium noch nicht einwandfrei berechnet werden.

Die „Leitfähigkeits-Zeitkurven" sind zwar ihrer äußeren Form nach dieselben wie im sauren Medium, aber sie unterscheiden sich wesentlich in ihrer Höhenlage und Breite.

Im sauren Medium handelt es sich um schnelle Leitfähigkeitsänderungen mit einem steilen und schmalen Maximum und im alkalischen Medium um viel langsamer verlaufende Änderungen mit einem flachen und breiten Maximum.

Sowohl die konduktometrischen wie die kalorimetrischen Messungen führen also zu dem Resultat, daß sich bei 90° die Reaktionen im sauren Medium viel schneller abspielen als im ammoniakalischen Medium. Außerdem zeigen die „Leitfähigkeits-Zeitkurven" so augenfällige Unterschiede, daß sie nicht nur zur qualitativen und quantitativen Bestimmung des Reaktionsfortschritts, sondern auch zur Deutung des Reaktionsmechanismus von großer Bedeutung werden können.

Die auffällige Form der „Leitfähigkeitstemperatur-" und „Leitfähigkeits-Zeitkurven" darf jedoch nicht darüber hinwegtäuschen, daß die quantitative Deutung des Reaktionsverlaufs viel schwieriger ist, als es auf den ersten Augenschein hin zu sein scheint; denn beim näheren Studium dieser Kurven begegnet man einigen Erscheinungen, die auf Grund der vorliegenden Messungen noch nicht zwanglos zu erklären sind:

Zunächst muß man beachten, daß sich die Leitfähigkeitswerte nur längs der aufsteigenden Kurvenäste auf ein homogenes System beziehen und daß nach einsetzender Trübung das System mehr oder weniger schnell heterogen wird. In diesem Gebiet setzt sich die Leitfähigkeit des Mischkörpers aus der Eigenleitfähigkeit und der Volumkonzentration der beiden Phasen zusammen. Kennt man diese beiden Größen, so läßt sich die Leitfähigkeit des Mischkörpers („Emulsion") nach einer von Maxwell abgeleiteten und von Eucken[3]) geprüften Beziehung berechnen. Die quantitative Deutung der abfallenden Kurvenäste setzt also zunächst die Kenntnis der Eigenleitfähigkeit und der Volumkonzentration der beiden Phasen voraus, wobei besonders zu beachten ist, daß es sich hier um einen in Reaktion befindlichen Mischkörper handelt, dessen Phasen sich in ihrer Leitfähigkeit und ihrer Zusammensetzung stetig ändern.

Die quantitative Rekonstruktion der abfallenden Kurvenäste läßt sich vielleicht durch Untersuchungen an „Synthetischen Reaktionsgemischen bekannter Zusammensetzung" ermöglichen, aber es fragt sich sehr, ob dies für die Deutung des Reaktionsverlaufs von besonderer Wichtigkeit ist.

Viel wesentlicher erscheint uns das Studium der aufsteigenden Kurvenäste, d. h. der sich im homogenen System abspielenden Vorgänge.

Hier sind folgende Beobachtungen sehr bemerkenswert:

a) Trotz gleicher Säure- bzw. Ammoniakkonzentration ist die Höhenlage der Leitfähigkeitsmaxima in den 3 Kurven der Fig. 7 und 8

[2]) E. Manegold und W. Petzoldt, „Die Reaktionswärme von sauren bzw. alkalischen Phenol-Formaldehyd-Gemischen". Kolloid-Z. **94**, 284 (1941).

[3]) A. Eucken, „Die Wärmeleitfähigkeit keramischer feuerfester Stoffe". Forschungsheft VDI. **335**, 4 (1932).

eine verschiedene und ihre Reihenfolge die umgekehrte wie bei den Leitfähigkeitswerten für die katalysatorfreien Reaktionsgemische (vgl. die Anfangswerte der Kurven).

b) Im sauren Medium ist der maximale Leitfähigkeitsanstieg für das Molverhältnis $q_{P/F} = 1/1$ bzw. $= 1/1{,}5$ ziemlich genau doppelt bzw. dreifach so groß, wie der Anstieg für das Molverhältnis $q_{P/F} = 1/0{,}5$.

Der maximale Leitfähigkeitsanstieg ist also proportional der pro Mol Phenol zugesetzten Formaldehydmoleküle.

Im alkalischen Medium tritt diese Beziehung nicht so genau hervor, aber sie ist auch noch nicht völlig verschwunden.

Da es sich hier nicht um Effekte handelt, die von der absoluten Phenol- oder Formaldehydmenge abhängen, sondern um solche, die durch das Molverhältnis $q_{P/F}$ bestimmt sind, so scheint das Studium der aufsteigenden Kurvenäste für die Deutung des Reaktionsverlaufs und der Katalysatorwirkung von besonderer Wichtigkeit zu sein (vgl. Borsäure + mehrwertige Alkohole bzw. Phenole, Böeseken).

Allerdings müssen zuvor noch genaue Messungen über die Leitfähigkeit der reaktionsunfähigen Lösungen ausgeführt werden, um die auftretenden Leitfähigkeitsunterschiede zwischen diesen und den reaktionsfähigen Lösungen quantitativ kennen zu lernen, wobei auch die kristallisierten Methylol-Phenole in die konduktometrischen und kalorimetrischen Untersuchungen einzubeziehen sind.

Das Reaktionsschema auf Seite 60/61 möge einen Gesamtüberblick über den Aufbau und die Eigenschaften der Reaktionsprodukte und über die zugehörigen Reaktionsbedingungen und Reaktionseffekte vermitteln.

Zusammenfassung.

In einer besonderen Leitfähigkeitsapparatur wird die elektrische Leitfähigkeit von sauren bzw. ammoniakalischen Phenol-Formaldehydgemischen bei steigender und bei konstanter Temperatur gemessen.

Die bei konstanter Temperatur (ca. 90°) ausgeführten Versuche liefern nach Zusatz der Säure bzw. Lauge charakteristische „Leitfähigkeits-Zeitkurven" von gleicher Kurvenform:

Nach Zusatz des Katalysators steigt die Leitfähigkeit an, erreicht ein Maximum und nimmt dann dauernd ab.

Im Leitfähigkeitsmaximum trübt sich das Reaktionsgemisch durch ausgeschiedene Reaktionsprodukte.

Große Unterschiede bestehen jedoch hinsichtlich der Geschwindigkeit der Leitfähigkeitsänderungen:

Im sauren Medium erfolgen die Leitfähigkeitsänderungen sehr schnell und das Leitfähigkeitsmaximum ist steil.

Im alkalischen Medium ändert sich die Leitfähigkeit viel langsamer und das Maximum ist sehr breit.

Diese Ergebnisse stehen in bester Übereinstimmung mit kalorimetrischen Untersuchungen und beweisen, daß sich im sauren Medium sehr schnell verlaufende und im alkalischen Medium viel langsamer verlaufende Reaktionen abspielen.

Mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen läßt sich der Verlauf der Reaktionen sehr gut verfolgen und es ist zu erwarten, daß derartige Messungen auch für die Deutung des Reaktionsmechanismus von Wichtigkeit werden müssen, sobald sich die experimentelle Basis verbreitert hat.

Ein Reaktionsschema vermittelt einen Gesamtüblick über die aus Phenol und Formaldehyd entstehenden Reaktionsprodukte, den erforderlichen Reaktionsbedingungen und den beobachteten Reaktionseffekten.

* * *

Dem Reichsamt für Wirtschaftsausbau danken wir für die finanzielle Förderung unserer Arbeiten.

Aus dem Laboratoire de Chimie inorganique et organique de l'Université, Genf (Schweiz).

Viskosität und Molekulargewicht bei Kettenpolymeren.

Von Kurt H. Meyer (Genf, Schweiz). (Eingegangen am 26. Februar 1941)

Bekanntlich haben schon vor längerer Zeit Wo. Ostwald[1]) und W. Biltz[2]) gezeigt, daß bei gewissen Klassen von hochmolekularen Stoffen die Viskosität verdünnter Lösungen mit dem Molekulargewicht ansteigt. Stobbe und Posnjak[3]) haben wohl als erste eine Polymerisationsreaktion viskosimetrisch verfolgt; in der Technik war es schon seit vielen Jahren üblich, den Abbaugrad von Zellulosederivaten, z. B. Nitrozellulosen, viskosimetrisch zu bestimmen. Untersuchungen an Lösungen von Polymerhomologen völlig bekannter Konstitution und bekannten Molekulargewichts sind aber erst von Staudinger ausgeführt worden. Er glaubte die einfache Gesetzmäßigkeit zu finden, daß in homologen Reihen die red. Viskosität ηspec/c dem Molekulargewicht proportional sei; es gelte demnach:

$$\frac{\eta\,\text{spec}}{c} = Km \cdot M;\quad Km = \frac{\eta\,\text{spec}}{c \cdot M},$$

wobei Km eine vom Molekulargewicht unabhängige Konstante sei, die „Km-Konstante".

Staudinger legte seiner Entdeckung große Bedeutung bei und bezeichnete die von ihm gefundene Regel als „Das Viskositätsgesetz". Dasselbe bildete in der Folgezeit den leitenden Gedanken zahlreicher Arbeiten aus dem Staudinger'schen Laboratorium, in denen das Viskositätsgesetz als unbestreitbares Dogma zugrunde gelegt und Abweichungen durch Verzweigungen, abnorme Molekülgestalt u. dgl. erklärt wurden. Auch als nachgewiesen wurde, daß die Versuche an Paraffinen, die zur Aufstellung des Gesetzes geführt hatten, fehlerhaft waren[4]) und als die das Gesetz stützenden Versuche an Polystyrolen von Staudinger selbst nicht mehr als beweiskräftig angesehen wurden[5]), wurde das „Gesetz" doch von Staudinger und seiner Schule nicht in Zweifel gezogen.

Wir haben schon mehrfach auf die ungenügende experimentelle Grundlage der Staudinger'schen Regel hingewiesen, die Frage nach einer quantitativen Beziehung zwischen Kettenlänge und Viskosität war unserer Meinung nach noch offen. In der letzten Zeit ist das einschlägige experimentelle Material durch Arbeiten sowohl aus dem Staudinger'schen wie aus anderen Laboratorien so angewachsen, daß man an die Beantwortung dieser Frage gehen kann.

Im folgenden ist das experimentelle Material aus solchen polymerhomologen Reihen zusammengestellt, bei denen keinerlei chemische Hinweise auf eine verzweigte Struktur vorliegen.

1. Kohlenwasserstoffe.

Staudinger und Nodzu[6]) und Staudinger und Staiger[7]) hatten in der Reihe der normalen Paraffine gefunden, daß spezifische Viskosität und Molekulargewicht proportional seien. Die Nachprüfung durch K. H. Meyer und van der Wyk[8]) ergab aber, daß die Angaben in beiden Arbeiten, die übrigens sehr schlecht miteinander übereinstimmen, unrichtig sind. Der Wert $Km = \frac{\eta\,\text{spec}}{c \cdot M}$ ist nicht konstant, sondern steigt von $0{,}79 \cdot 10^{-4}$ beim Heptadekan auf $1{,}09 \cdot 10^{-4}$ beim Tetratriakontan an. Trotzdem Staudinger die Richtigkeit unserer Befunde nicht angezweifelt hat, wurden noch neuerdings die erwähnten und widerlegten Arbeiten als Beweis für die Gültigkeit des Viskositätsgesetzes von ihm angeführt[9]).

Da die höheren Paraffine bei Zimmertemperatur praktisch unlöslich sind, läßt sich der Verlauf der Km-Quotienten bei höheren Gliedern nicht feststellen. Dagegen kann man bei Paraffinen vom Polypran-(Hydrosqualen bzw. Hydrokautschuk)-typ und bei Olefinen vom Squalen- bzw. Kautschuktyp (Polyprenen) sowie bei Polystyrolen den Km-Quotienten von niederen bis zu höheren Gliedern der gleichen Reihe verfolgen (Tabelle I, M = Molekulargewicht, P = Polymerisationsgrad).

Obwohl sich schon aus den ersten Messungen an Polystyrol ein Gang des Km-Quotienten ergab, wurde doch erst viel später von Staudinger

[1]) Wo. Ostwald, Grundriß der Kolloidchemie, 2. Aufl. (Dresden und Leipzig 1911), 217ff.

[2]) W. Biltz, Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 1532 (1913); Z. physik. Chem. **83**, 703 (1923).

[3]) H. Stobbe und G. Posnjak, Liebigs Ann. Chem. **371**, 259 (1909).

[4]) K. H. Meyer und A. van der Wyk, Kolloid-Z. **76**, 278 (1936).

[5]) H. Staudinger und G. V. Schulz, Ber. Dtsch. chem. Ges. **68**, 233 (1935).

[6]) Staudinger und Nodzu, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 723 (1930).

[7]) Staudinger und Staiger, Ber. Dtsch. chem. Ges. **68**, 707 (1935).

[8]) Siehe Fußnote 4.

[9]) Staudinger, J. prakt. Chem. **157**, 79 (1940).

Tabelle I.

M	P	$Km \cdot 10^4$	Literatur
		Polyprane (Hydrosqualen bzw. Hydrokautschuk) in Benzol bzw. Toluol.	
422	6	3,8	Z. Elektrochem. **40**, 438 (1934)
2000—5000	30—70	3,0	Staudinger, Die hochmolekularen Verbindungen (Berlin 1932), S. 397
63000	900	0,9—1,5	
79500	1150	1,75	Ber. Dtsch. chem. Ges. **68**, 2319 (1935)
100000	1500	1,1	J. prakt. Chem. **157**, 77 (1940)
		Polyprene in Benzol bzw. Toluol	
410	6	3,8	Z. Elektrochem. **40**, 438 (1934)
3400	50	3,1	Staudinger, Die hochmolekularen Verbindungen (Berlin 1932), S. 396
4250	60	2,7	
140000	2000	1,0—1,7	J. prakt. Chem. **157**, 77 (1940)
270000	4000	1	K. H. Meyer und M. Wertheim, Helv. chim. Acta **24**, 217 (1941)
		Polystyrol in Benzol	
438	4	7,0	Staudinger, Die hochmolekularen Verbindungen (Berlin 1932), S. 180
1100	10,5	4,2	
2550	25	2,8	
5150	50	2,2	
13000	125	1,7	
193000	1900	1,25	Staudinger und Schulz, Ber. Dtsch. chem. Ges. **68**, 2332 (1935)

und Schulz zugegeben, daß das „Gesetz" bei Polystyrolen nicht gilt. Die Abweichungen wurden auf „Verzweigungen" zurückgeführt; es besteht aber kein Grund, Verzweigungen bei den bei tiefer Temperatur erhaltenen Polystyrolen anzunehmen, die in Tabelle I verwertet sind.

Tabelle II.

M	P	$Km \cdot 10^4$	Literatur
		Polyvinylchlorid in Tetrahydrofuran	
60000	1000	1,05	Liebigs Ann. Chem. **541**, 151 (1939)
150000	2500	0,54	
		Polyvinylazetat in Azeton	
75000	870	0,52	J. prakt. Chem. **155**, 278 (1940)
143000	1650	0,41	
182000	2100	0,38	
315000	3650	0,26	
640000	7400	0,25	
		Polyvinylalkohol in Wasser	
40000	910	0,68	J. prakt. Chem. **155**, 279 (1940)
64000	1450	0,57	
77000	1750	0,54	
108000	2450	0,43	
		Polyakrylsäuremethylester in Azeton	
74500	870	0,45	J. prakt. Chem. **155**, 285 (1940)
123000	1450	0,37	
200000	2350	0,31	
321000	3750	0,31	
		Polymethakrylsäuremethylester in Azeton	
25000	250	0,56	J. prakt. Chem. **155**, 292 (1940)
54000	540	0,43	
113000	1130	0,35	
158000	1580	0,25	
260000	2600	0,19	

2. Substituierte Kohlenwasserstoffe.

In neueren Arbeiten über Polyvinylderivate haben Staudinger und Schneiders und Staudinger und Warth festgestellt, daß der Km-Quotient beim Übergang von niederen zu höheren Gliedern absinkt. Ihre Resultate sind in Tabelle II wiedergegeben.

3. Lineare Polyester

Viskositätsmessungen an Polyestern bekannten Molekulargewichts aus Sebazinsäure und Hexandiol haben Staudinger und Schmidt ausgeführt. Aus den von diesen Autoren angegebenen Molekulargewichten und Viskositäten haben wir die Quotienten $Km = \frac{\eta\,\mathrm{spec}}{c \cdot M}$ berechnet und in Tabelle III aufgeführt. c ist hier nicht „grundmolar", sondern bedeutet g/100 ccm; daher der im Vergleich zu anderen Reihen sehr kleine Wert von Km.

Tabelle III. Sebazinsäure-Hexandiolpolyester.

M	η spec/c	$Km \cdot 10^5$	Literatur
1500	0,0095	0,63	J. prakt. Chem. **155**, 129 (1940)
2480	0,0144	0,58	
3330	0,0192	0,58	
4740	0,0246	0,52	
5600	0,0311	0,55	
15400	0,064	0,42	
16100	0,059	0,37	
20700	0,07	0,34	

Staudinger und Schmidt schließen aus diesen Zahlen, daß bis zum Molekulargewicht 5600 das „Viskositätsgesetz" gilt, daß aber dann eine sprunghafte Änderung eintritt. Die niederen Glieder seien also linear gebaut, die höheren seien verzweigt. Bei der hydrolytischen Spaltung erhielten die Autoren nur Sebazinsäure und Hexandiol zurück: es ließen sich die „Verzweigungen" also nicht nachweisen.

Wir können aus den Werten nur schließen, daß kein Grund zur Annahme von Verzweigungen vorhanden ist, da sich die Polyester genau wie die anderen Kettenpolymeren verhalten.

4. Zellulose und Zellulosederivate.

Über Zellulose in Schweizer's Reagens liegen Messungen von Staudinger und H. Scholz vor. Sie verglichen Zellulosepräparate, deren Molekulargewichte an den jeweiligen Azetaten osmometrisch und viskosimetrisch bestimmt waren, und erhielten folgende Werte:

Tabelle IV. Zellulose in Schweizer's Reagens.

M	P	$Km \cdot 10^4$	Literatur
1130	7	14,2	Staudinger, Die hochmolekularen Verbindungen (Berlin 1932), S. 485, 486
1790	11	14,5	
2460	15	12,6	
3800	24	12,4	
4600	28	12,2	
6600	41	11,2	
7700	47	13,0	
14100	87	9,4	
17000	105	9,3	
21300	131	9,6	
	„Mittel"	11,8	
2400	15	11,7	Staudinger, Die hochmolekularen Verbindungen (Berlin 1932), S. 485
6200	38	11,5	
8700	54	11,4	
12300	76	10,5	
17000	105	9,3	
20600	127	9,3	
27300	168	8,6	
28800	178	8,6	
38700	239	8,5	
58100	359	7,7	
	„Mittel"	9,7	

Staudinger nimmt die Mittel aus den beiden Reihen, mittelt wieder und konstatiert, daß die *Km*-Werte nahezu konstant = 11 seien, während der Gang der *Km*-Quotienten jedem objektiven Beobachter auffallen muß. Später hat Staudinger[10]) andere Werte für *Km* angegeben, die etwa die Hälfte der Werte obiger Tabelle betragen. Dadurch wird aber an der Inkonstanz von *Km* nichts geändert.

Auch bei Zellulosetriazetat ist ein Absinken des *Km*-Quotienten zu beobachten. Staudinger hat selbst darauf hingewiesen, daß der Quotient von ganz niederen Gliedern an bis zum Erreichen eines gewissen Molekulargewichtes absinkt; dann aber soll er konstant werden. Aber auch dies trifft nicht zu, wie kürzlich Lachs und Grosman[11]) in einer sorgfältigen Arbeit zeigten; sie erhielten für Triazetylzellulose vom M. G. 272000 den Wert von $\frac{\eta\,\mathrm{spec}}{c} = 0{,}33$, woraus sich ein *Km*-Wert von 3,6 ergibt. Der *Km*-Quotient sinkt also auch hier weiter ab.

Äthylzellulose.

Bei Äthylzellulose soll das „Viskositätsgesetz" gültig sein. Die Messungen betreffen aber nur Polymerisationsgrade von 90 bis 270. Selbst in diesem kleinen Bereich ist deutlich das Absinken der „Konstante" zu bemerken:

Äthylzellulose in Chloroform.

M	D. P.	$Km \cdot 10^4$	Literatur
20000	90	12,4	Staudinger und Reinecke, Liebigs Ann. Chem. 535, 47 (1938)
56000	270	10,4	

Das über Zellulosenitrate vorliegende Material genügt nicht, um zu eindeutigen Resultaten über den Verlauf des *Km*-Quotienten zu kommen; denn einerseits fehlen Messungen im Gebiet niederer Polymerisationsgrade, und andererseits weichen die von verschiedenen Autoren erhaltenen

Tabelle V. Zellulosetriazetat in *m*-Kresol.

M	*P*	$Km\ 10^4$	Literatur
678	2	16,6	Liebigs Ann. Chem. **259**, 219 (1937)
1254	4	11,7	Ber. Dtsch. chem. Ges. **67**, 479 (1934)
1542	5	10,3	
22500	79	6,7	
50000	175	5,7	
100000	370	6,65	H. Lachs und A. I. Grosman, Bull. Acad. Polonaise 3 A **1939** II, 220
272000	900	3,6	

Werte für *Km* ($5 \cdot 10^{-4}$ bis $11 \cdot 10^{-4}$) derart voneinander ab, daß es keinen Zweck hat, diese Zahlen zusammenzustellen[12]).

Der vorangehende Überblick beweist, daß bei allen aufgeführten Verbindungen höheren Molekulargewichts der Quotient $\frac{\eta\,\mathrm{spec}}{c \cdot M}$ nicht konstant ist, sondern systematisch mit steigendem Molekulargewicht absinkt. Das „Viskositätsgesetz" und die aus ihm gezogenen Folgerungen über die „Stabform" gewisser Moleküle und die „Mäanderform" und den „Verzweigungsgrad" anderer Moleküle sind daher fallen zu lassen. Nur dann, wenn Verbindungen, die nach ihren chemischen Eigenschaften zur gleichen Reihe zu gehören scheinen, bei gleichem Molekulargewicht verschiedene Viskosität im gleichen Lösungsmittel zeigen, ist man berechtigt, auf konstitutionelle Unterschiede, z. B. Verzweigungen, zu schließen.

Wir haben nunmehr zu untersuchen, welche Beziehungen wirklich zwischen Molekulargewicht und Viskosität bestehen.

Aus dem vorliegenden Material läßt sich entnehmen, daß die spezifische Viskosität eine stetige, symbate Funktion der Kettenlänge ist. Die Kurve ist schwach gekrümmt, so daß sie in einem allerdings begrenzten Intervall praktisch durch die Gerade ersetzt werden kann: die in Wirklichkeit komplizierte Beziehung zwischen Kettenlänge und Viskosität kann dann als Proportionalität erscheinen; dies wird um so

[10]) Staudinger und Reinecke, Liebigs Ann. Chem. **535**, 47 (1938).

[11]) H. Lachs und A. I. Grosman, Bull. Acad. Polonaise 3 A **1939** II, 220.

[12]) Vgl. K. M. Meger und E. Wolff, Kolloid-Z. **89**, 194 (1939).

eher der Fall sein, je flacher die Kurve ist. Kennt man Viskosität und Molekulargewicht von zwei Präparaten einer polymerhomologen Reihe, so kann man aus der Viskosität eines dazwischen liegenden Gliedes sein Molekulargewicht interpolieren, falls es sich um Präparate annähernd gleicher Einheitlichkeit handelt. Die Extrapolation, die von Staudinger häufig gebraucht wurde, ist dagegen allzu unsicher; die meisten der von Staudinger durch Extrapolation erhaltenen Werte für die Molekulargewichte von Zellulose, Kautschuk und Polyvinylderivaten werden von ihm auch nicht mehr aufrecht erhalten.

Was nun die theoretische Behandlung der Beziehung zwischen Molekulargewicht und spezifischer Viskosität anlangt, so muß man beim heutigen Stande unserer Kenntnisse über die Viskosität der Flüssigkeiten und Gemische von einer quantitativen Behandlung absehen. Wir wissen, daß die Viskosität von Flüssigkeiten in letzter Linie auf energetische Wechselwirkungen der Flüssigkeitsmoleküle zurückgeht und daß die spezifische Viskosität vor allen Dingen durch die Wechselwirkung des gelösten Stoffes mit dem Lösungsmittel bestimmt wird. Wie sich aber die Zusammensetzung eines Moleküls aus Einzelgruppen und die konstitutionelle Anordnung derselben zum Molekül auf die energetische Beziehung zum Lösungsmittel auswirken, darüber wissen wir noch wenig. Es ist nur anzunehmen, daß durch Verzweigungen eine Einwirkung des Lösungsmittels an den Verzweigungsstellen sterisch behindert wird und daß sich wohl dadurch die geringere spezifische Viskosität der verzweigten Isomeren erklärt.

Zusammenfassung.

Es wird an Hand des gesamten vorliegenden Materials gezeigt, daß die von Staudinger aufgestellte und „Viskositätsgesetz" benannte Beziehung $\frac{\eta spec}{c} = Km \cdot M$ bei unverzweigten Kettenpolymeren nicht gültig ist. Der Wert von Km, d. h. der Ausdruck $\frac{\eta spec}{c \cdot M}$ sinkt vielmehr mit steigendem Molekulargewicht auf einen Bruchteil des Wertes bei niedermolekularen Verbindungen ab.

Man kann daher wohl aus der Viskosität eines Kettenpolymeren sein Molekulargewicht interpolieren, wenn man Viskosität und Molekulargewicht eines niederen und eines höheren Homologen der gleichen Reihe kennt; die Extrapolation mit Hilfe des Viskositätsgesetzes aber führt zu Trugschlüssen. Auch die von Staudinger aus dem Viskositätsgesetz gezogenen Folgerungen über die „Stabform" gewisser Moleküle und die „Mäanderform" anderer Moleküle halten einer Kritik nicht stand.

Aus dem Chemischen Laboratorium der Reichsforschungsanstalt für Seidenbau, Celle, Hannover (Institutsvorstand: Professor Dr. A. Koch).

Die Temperaturfunktion der Viskosität am Beispiel der Lösungen von Anilin-Formaldehyd-Harzen in Kresol.

Von Walter Scheele, Leonore Steinke und Irmgard Avisiers (Celle, Hannover).

(Eingegangen am 10. März 1941)

I. Einleitung.

In zwei vor kurzem erschienenen Abhandlungen haben wir über Viskositätsmessungen an den Lösungen von Anilin-Formaldehyd-Harzen in Kresol berichtet[1]). Dabei beschäftigte uns vorerst hauptsächlich die Abhängigkeit der Viskosität von der Konzentration der Lösungen. Das Folgende ergab sich hierbei:

1. Gelbe Anilin-Harze zeigen eine lineare Abhängigkeit der Viskosität von der Konzentration bis herauf zu 10proz. Lösungen. Bei roten Anilin-Harzen dagegen ergibt sich bereits oberhalb einer Konzentration von 4—5 Proz. überproportionales Anwachsen der Viskosität mit der Konzentration.

2. In konzentrierteren Lösungen (50 Proz.) ist die Lage der Temperaturfunktion der Viskosität vom Molverhältnis, in dem Formaldehyd und Anilin zur Reaktion gebracht werden, abhängig. Darüber hinaus ist in dieser Hinsicht ein Unterschied zwischen roten und gelben Harzen festzustellen. Daraus wurde geschlossen, daß das Molekulargewicht mit dem Molverhältnis der Reaktionspartner veränderlich ist.

3. Aus den Viskositätsdaten verdünnter Lösungen der Anilin-Formaldehyd-Harze in Kresol (lineare Abhängigkeit der Viskosität von der

[1]) W. Scheele, Kolloid-Z. **93**, 1 (1940); W. Scheele, L. Steinke und I. Avisiers, Kolloid-Z. **94**, 294 (1941).

Konzentration) errechnet man mit Hilfe der 1. Viskositätsformel von Bredée und de Booys[2]) Voluminositäten V_0, die um drei liegen, was auf einen korpuskularen Bau der Moleküle dieser Harze schließen läßt. Die Voluminosität zeigt einen Gang mit der Temperatur, und zwar nimmt sie mit steigender Temperatur ab. Das wird auf Solvatation zurückgeführt.

4. An konzentrierteren Lösungen von Anilin-Formaldehyd-Harzen (überproportionale Zunahme der Viskosität mit der Konzentration) wurde gezeigt, daß die 2. Viskositätsformel von Bredée und de Booys[3]) (6-Potenzgesetz) die Meßdaten nicht genau zu beschreiben vermag, so daß die berechneten Voluminositäten einen Gang mit der Konzentration zeigen. Ebenfalls die Viskositätsformel von Arrhenius gibt die gemessenen Werte nicht befriedigend wieder. Mit Hilfe der von Bredée und de Booys abgeleiteten Zusatzgleichung konnten die inkonstanten Voluminositäten konstant gemacht werden. Das wurde durch partielles Differenzieren der Zusatzgleichung erreicht, wobei ein Ausdruck für den viskosimetrischen Gestrecktheitsfaktor a erhalten wurde. Es ergab sich für die Anilin-Harze ein Gestrecktheitsfaktor von 0,4—0,7. Es folgt hieraus wiederum, daß die untersuchten Harze von korpuskularem Bau sind. Die Gestrecktheitsfaktoren sind etwas größer als bei den Phenoplasten, doch muß man hierbei berücksichtigen, daß diese in einem anderen Lösungsmittel als Kresol gemessen wurden.

Die beschriebenen Viskositätsmessungen wurden mit dem Kugelfallapparat von Höppler durchgeführt. Dieses Instrument gestattet in Verbindung mit dem Ultrathermostaten von Höppler eine relativ bequeme und besonders saubere Messung der Viskosität von Lösungen über größere Temperaturbereiche. So maßen wir die Viskositäten der Lösungen von Anilin-Harzen verschiedener Konzentration zwischen 40° und 90° C und die von Lösungen einiger Novolacke zwischen 20° und 70° C. Die Ergebnisse der Temperaturabhängigkeit der Viskosität haben wir bislang nur qualitativ diskutiert. In der vorliegenden Abhandlung wird nunmehr eine quantitative Auswertung des Zahlenmaterials vorgenommen.

Wir haben uns bisher auf den Standpunkt gestellt, daß sowohl durch die gemessene Voluminosität V_0 als auch durch den Gestrecktheitsfaktor a vornehmlich morphologische Verhältnisse bei den Molekülen zum Ausdruck gebracht werden. Erst in zweiter Linie haben wir hierbei an die Solvatation der Teilchen oder Moleküle gedacht, welche — wie Bredée und de Booys ausführen — ebenfalls einen Einfluß auf die Voluminosität haben wird. Tatsächlich müssen diese Dinge von großer Wichtigkeit sein, wenn man entscheiden will, inwieweit der Wert von V_0 durch Solvatation oder durch eine von der Kugelgestalt abweichende Form der Teilchen oder Moleküle hervorgerufen wird. Offensichtlich ist daher die Temperaturfunktion von V_0 von Bedeutung. Wir haben aus unseren Messungen ersehen, daß die Voluminosität mit der Temperatur stets ein wenig abnimmt; und uns interessierte daher die Frage, gegen welchen Wert die Voluminosität strebt, wenn man sich dem Siedepunkt des Lösungsmittels nähert.

Obwohl unser Material noch nicht ausreichend ist, eine exakte Beantwortung dieser Frage zu geben, meinen wir doch aus vorläufigen Beobachtungen entnehmen zu sollen, daß bei den Lösungen der Anilin-Harze die Voluminosität mit Annäherung an den Siedepunkt des Kresols gegen den Wert 1 strebt. Daraus sollte man allerdings schließen, daß die bei tieferen Temperaturen gemessenen Werte für V_0 ganz vorwiegend durch die Solvatation bedingt sind. Mit anderen Worten: Alle Abweichungen vom Einstein-Gesetz müßten auf Solvatation zurückgeführt werden. Wir werden Gelegenheit nehmen, diese Verhältnisse genau und auch bei anderen Harzen zu prüfen. Folgendes meinen wir hierbei erwarten zu dürfen: Die Voluminosität wird — da mehr oder weniger starke Solvatation bei allen Stoffen in Lösung anzutreffen ist — stets einen Gang mit der Temperatur zeigen und insonderheit mit der Temperatur abnehmen; denn die Kräfte zwischen den gelösten Teilchen oder Molekülen werden mit steigender Temperatur zunehmend überwunden. Bei korpuskularen Teilchen oder Molekülen wird die Voluminosität praktisch gegen den Wert 1 streben. Bei gestreckten Molekülen jedoch wird man bei Extrapolation der Voluminosität auf den Siedepunkt des Solvens einen Wert für V_0 erhalten, der größer als 1 ist. Dieser „bleibende" Wert für V_0 muß alsdann durch die morphologischen Verhältnisse bei den betreffenden Molekülen hervorgerufen worden sein.

Wie bereits erwähnt, sind wir zu einer vollständigen Lösung dieser Fragen noch nicht gekommen. Wir haben jedoch die Temperaturfunktion unserer Anilinharzlösungen unter einem anderen Gesichtswinkel betrachtet, worüber wir in der vorliegenden Abhandlung berichten wollen.

[2]) H. L. Bredée und J. de Booys, Kolloid-Z. **79**, 34, 43 (1937); **91**, 39 (1940).
[3]) Vgl. Fußnote 2.

II. Die formale Beschreibung der Temperaturfunktion der Viskosität.

Ähnlich wie für die Abhängigkeit der Viskosität von der Konzentration gibt es auch eine größere Anzahl von Ansätzen für den Zusammenhang zwischen Viskosität und Temperatur[4]). Die weitaus meisten von ihnen sind empirische Gleichungen und lassen infolgedessen keine physikalisch-chemische Deutung der Temperaturfunktion der Viskosität zu. Am besten theoretisch zu begründen ist die Gleichung von Andrade und Sheppard[5]):

$$\frac{1}{\eta} = A \cdot e^{-\frac{\varepsilon}{k \cdot T}} \qquad (1a)$$

In (1a) bedeutet ε die potentielle Energie benachbarter Moleküle; k ist die Boltzmann-Konstante. Schreibt man für $\frac{\varepsilon}{k} = K$, so erhält man:

$$\frac{1}{\eta} = A \cdot e^{-\frac{K}{T}} \qquad (1b)$$

Es ist wesentlich zu bemerken, daß die Konstante K in (1b) eine Energiegröße darstellt und daß sie insonderheit von der spezifischen Wärme abhängt. Aus (1b) folgt:

$$\log \frac{1}{\eta} = \log A - \frac{K}{T} \cdot \log e. \qquad (1c)$$

Wenn man daher den log der reziproken Viskosität als Funktion von $1/T$ darstellt, so soll man Gerade erhalten. Tatsächlich ist dieses auch bei homogenen Flüssigkeiten im allgemeinen bestätigt worden. Doch zeigt sich dabei, daß die erwähnte Funktion häufig nicht streng linear ist und daß dann eine geringe Krümmung der Kurven zu beobachten ist, besonders, wenn die Gültigkeit von (1c) über größere Temperaturbereiche geprüft wird[6]). In solchen Fällen kann man zwei Temperaturbereiche erkennen, innerhalb welcher eine lineare Abhängigkeit zwischen $\log \frac{1}{\eta}$ und $1/T$ besteht. Eine leichte Durchbiegung der Geraden wird mit dem Mechanismus der Assoziation der Moleküle der betreffenden Flüssigkeit in Zusammenhang gebracht.

Es wurde gefunden, daß die Konstante K der Beziehung (1c) bei Natur- und Kunstharzen zwischen $20 \cdot 10^3$ und $50 \cdot 10^3$ liegt, während bei gewöhnlichen Flüssigkeiten Werte zwischen $0{,}1 \cdot 10^3$ und $1{,}0 \cdot 10^3$ beobachtet wurden. Dementsprechend ist also die Temperaturempfindlichkeit der Viskosität bei letzteren weit geringer als bei den Harzen. Die Werte für $\log A$ liegen zwischen 10 und 60. Von besonderem Interesse für die hier zu erörternden Fragen ist es, daß man die Formel (1c) auch auf Lösungen anwenden kann. Doch scheint das hierüber vorliegende Versuchsmaterial relativ spärlich zu sein. Viskositätsmessungen an verdünnten Kautschuklösungen in Toluol und an Lösungen einiger Harze in Amylazetat bei verschiedenen Temperaturen ergaben für K Werte von etwa $0{,}5 \cdot 10^3$ bzw. $0{,}1 \cdot 10^3$.

Wir wollen nun im folgenden Abschnitt die von uns bei Lösungen von Anilin-Harzen in Kresol erhaltenen Ergebnisse genauer betrachten und insonderheit dabei den Gang der log A- bzw. K-Konstanten mit der prozentualen Konzentration unserer Lösungen ins Auge fassen.

III. Die Auswertung der Temperaturfunktion von Lösungen einiger Anilin-Formaldehyd-Harze in Kresol.

Wir haben auch in unseren früheren Abhandlungen[7]) in einigen Fällen die Temperaturfunktion der Viskosität unserer Lösungen nach der Gleichung (1c) dargestellt, um auf diese Weise eine Kontrolle über unsere Messungen auszuüben. Dabei erhielten wir über den von uns jeweils in Betracht gezogenen Temperaturbereich praktisch Gerade. Für die Blockpolymerisate I, II und III[8]) sowie für den Novolack 2[9]) sollen diese Viskositäts-Temperaturkurven nunmehr einer eingehenden Betrachtung unterzogen werden. Zum Zweck einer genauen Diskussion der Verhältnisse bringen wir mit Fig. 1 und 2 nochmals die graphische Darstellung der Abhängigkeit der reziproken Viskosität von $1/T$ für das Blockpolymerisat III mit allen Einzelheiten. Bei den anderen Harzen liegen die Verhältnisse entsprechend. In Fig. 1 ist $\log \frac{1}{\eta}$ gegen $1/T$ aufgetragen worden, während Fig. 2 die nämliche Funktion für $\log \frac{1}{\eta_r}$ zeigt. Es sei darauf hingewiesen, daß die Maßstäbe der Ordinate in beiden Zeichnungen verschieden sind und daß bei der Bildung von $\log \frac{1}{\eta}$ in Fig. 1 die Viskosität in Zentipoise eingesetzt wurde.

[4]) E. Hatschek, Die Viskosität der Flüssigkeiten (Dresden und Leipzig 1929), 61.

[5]) Vgl. dazu die Ausführungen von R. Houwink: Elastizität, Plastizität und Struktur der Materie (Dresden und Leipzig 1938).

[6]) Vgl. dazu die Ausführungen von R. Houwink: Physikalische Eigenschaften und Feinbau von Natur- und Kunstharzen (Leipzig 1934).

[7]) Vgl. Fußnote 1.

[8]) W. Scheele, L. Steinke und J. Avisiers, Kolloid-Z. **94**, 294 (1941).

[9]) W. Scheele, Kolloid-Z. **93**, 1 (1940).

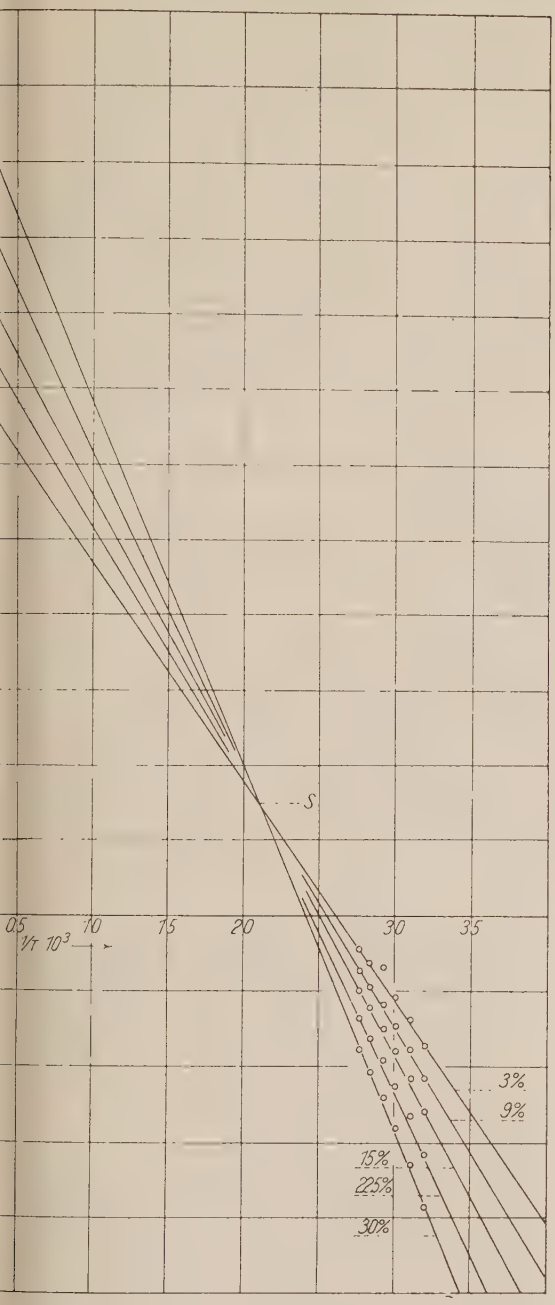


Fig. 1. Temperaturabhängigkeit der absoluten Viskosität für das Blockpolymerisat III in Kresol.

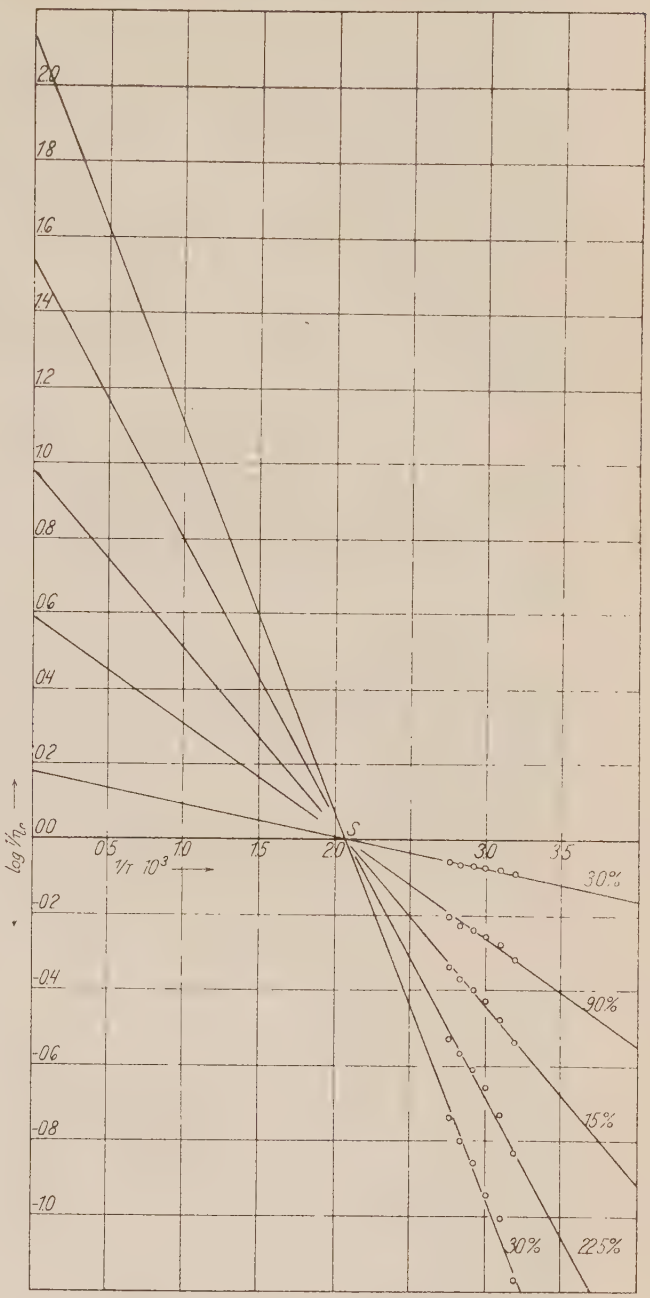


Fig. 2. Temperaturabhängigkeit der relativen Viskosität für das Blockpolymerisat III in Kresol.

Die Kurven beider Figuren verlaufen je nach Maßgabe der Konzentration der Lösungen mit einem verschiedenen Neigungswinkel gegen die Temperaturachse. Sie haben praktisch einen gemeinsamen Schnittpunkt in *S*. Der zugehörige Wert von $1/T$ muß daher etwa der Siedetemperatur des Kresols entsprechen. Diese Betrachtung ist nicht streng richtig; denn an und für sich darf man keinen Schnittpunkt erwarten, da die Lösungen wegen ihrer unterschiedlichen Konzentration auch verschiedene Siedepunkte haben müssen. Man sollte daher eigentlich eine Schar von Kurven erhalten, von denen eine jede mit der Kurve für das reine Kresol (die Kurve ist in

die Figuren nicht mit eingetragen) einen Schnittpunkt hat. Wir haben hier einen gemeinsamen Schnittpunkt aller Kurven angenommen, weil wir in Lösungen von Anhydroformaldehydanilin in Kresol, in denen bei höherer Temperatur eine Harzbildung erfolgt, keine Siedepunktserhöhung messen konnten. Im übrigen macht man sicherlich bei der Annahme eines gemeinsamen Schnittpunktes der Kurven nur kleine Fehler.

In S wird der Siedepunkt von 183° C oder 456° abs. nicht genau getroffen. Das ist auch verständlich; denn es ist unwahrscheinlich, daß die Kurven bis herauf zur Siedetemperatur des Kresols streng linear verlaufen. Sicherlich würden sie — wie bereits im Abschnitt II auseinandergesetzt — über den Temperaturbereich von 40° bis 180° C eine gewisse Durchbiegung erfahren, so daß sich auch ein anderer Schnittpunkt ergeben würde. Man beobachtet nun einen etwas zu hohen Siedepunkt des Kresols. Im vorliegenden Falle finden wir in Fig. 1 und 2 in S für $1/T = 2{,}1 \cdot 10^{-3}$ bzw. $2{,}06 \cdot 10^{-3}$ entsprechend 476° bzw. 485° abs. für den Siedepunkt des Kresols. Aus den Kurven für die Blockpolymerisate I und II fanden wir im Schnittpunkt der Kurven für $1/T$ die Werte $2{,}07 \cdot 10^{-3}$, $2{,}03 \cdot 10^{-3}$, $2{,}08 \cdot 10^{-3}$ und $2{,}08 \cdot 10^{-3}$, woraus sich für den Siedepunkt des Kresols 483°, 492°, 480° bzw. 480° abs. ergibt. Im Mittel aller Extrapolationen erhalten wir also für den Siedepunkt des Kresols 483° abs. Er ist um 5,9 Proz. höher als der experimentell bestimmte.

Im Schnittpunkt S hat $\log \frac{1}{\eta}$ den Wert 0,75 (Fig. 1). Aus den Schnittpunkten der Kurven für die Blockpolymerisate I und II fanden wir für $\log \frac{1}{\eta}$ 0,85 und 0,80. Diese Werte müssen wohl dem siedenden Kresol zugeschrieben werden. Doch handelt es sich hierbei ohne Zweifel um ganz grobe Überschlagsrechnungen; denn die Dinge sind sicherlich ähnlich gelagert wie bei der Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten. Ganz davon abgesehen nämlich, daß auch die Temperaturfunktion der Oberflächenspannung nicht immer eine Gerade ist, was — ähnlich wie bei der Deutung des Temperaturverlaufs der Viskosität — mit einer anomalen Assoziation der Flüssigkeitsmoleküle in Zusammenhang gebracht wird[10]), verhält sich der experimentell bestimmte Temperaturverlauf der Oberflächenspannung einer Flüssigkeit in unmittelbarer Nähe ihres Siedepunktes häufig völlig abweichend. Es ist also schwer zu beurteilen, welchen Gang die Viskosität mit der Temperatur in der Nähe des Siedepunktes des Kresols zeigt. — In Fig. 2, wo $\log \frac{1}{\eta_r}$ als Funktion von $1/T$ dargestellt wurde, liegt der Schnittpunkt der Geraden bei $\log \frac{1}{\eta_r} = 0$. Das ist auch verständlich; denn die relative Viskosität muß mit abnehmender Konzentration gegen 1 streben. Verlängert man die Kurven der Fig. 1 und 2 über ihren Schnittpunkt hinaus, so schneiden sie die Ordinate. Die dazu gehörenden Werte für $\log \frac{1}{\eta}$ bzw. $\log \frac{1}{\eta_r}$ sind numerisch gleich dem Wert für $\log A$ in Gleichung (1c). Berechnet man nun noch den tang des Neigungswinkels, den die Geraden mit der Abszisse bilden, so hat man auch die Werte für die Konstante K in (1c) bei den einzelnen Konzentrationen erhalten. Die auf diese Weise für die Konstanten in (1c) abgeleiteten Werte sind in der Tabelle I für die verschiedenen Harze zusammengestellt, und zwar befinden sich in der 2. und 3. Senkrechten die Konstanten K und $\log A$ für die Abhängigkeit der absoluten Viskosität von der Temperatur, während in den Spalten 3 und 4 die Konstanten K' und $\log A'$ für die Abhängigkeit der relativen Viskosität von der Temperatur angegeben sind.

Aus der Tabelle I ersieht man, daß sowohl K und $\log A$ als auch K' und $\log A'$ mit der Konzentration einen Gang zeigen. Sie nehmen mit der Konzentration zu. In den Spalten 6 und 7 der Tabelle I sind die Differenzen der Konstanten K—K' und $\log A$—$\log A'$ verzeichnet. Man erkennt, daß die Differenzen für beide Konstanten bei den einzelnen Konzentrationen für ein und dasselbe Harz praktisch einander gleich sind. Darüber hinaus sind die Mittelwerte der Differenzen bei den Blockpolymerisaten ebenfalls praktisch konstant. Für den Novolack 2 findet man selbstverständlich andere Werte als bei den drei Blockpolymerisaten. Die Abhängigkeit der Konstanten von der Konzentration ist in den Fig. 3 und 4 graphisch dargestellt worden. Es ergibt sich eine lineare Funktion in dem hier betrachteten Konzentrationsbereich. Bei den Figuren muß auf die Maßstäbe der Ordinaten genau geachtet werden. Die Kurven für die Konzentrationsabhängigkeit der Konstanten für die Funktion $\log \frac{1}{\eta}$ von $1/T$ laufen praktisch einander parallel und schneiden die Ordinate für $c = 0$.

[10]) A. Eucken, Lehrbuch der chemischen Physik (Leipzig 1930), 185ff.

Tabelle I. Zusammenstellung der Konstanten der Gleichung $\log\frac{1}{\eta} = \log A - \frac{K}{T}\cdot\log e$ für einige Anilinharze in Kresol und einen Novolack in Amylalkohol.

c in Proz.	$\log\frac{1}{\eta} = \log A - \frac{K}{T}\cdot\log e$		$\log\frac{1}{\eta_r} = \log A' - \frac{K'}{T}\cdot\log e$		$K - K' = K_{(c=0)}$	$\log A - \log A' = \log A_{(c=0)}$	
	K	$\log A$	K'	$\log A'$			
20	$4{,}84\cdot10^3$	5,10	$1{,}50\cdot10^3$	1,33	$3{,}34\cdot10^3$	3,77	Block-polymerisat I in Kresol
15	$4{,}74\cdot10^3$	4,75	$1{,}03\cdot10^3$	0,92	$(3{,}71\cdot10^3)$	3,83	
10	$4{,}02\cdot10^3$	4,40	$0{,}72\cdot10^3$	0,64	$3{,}30\cdot10^3$	3,76	
8	$3{,}88\cdot10^3$	4,25	$0{,}54\cdot10^3$	0,47	$3{,}34\cdot10^3$	3,78	
6	$3{,}69\cdot10^3$	4,10	$0{,}38\cdot10^3$	0,34	$3{,}31\cdot10^3$	3,76	
4	$3{,}52\cdot10^3$	4,00	$0{,}26\cdot10^3$	0,24	$3{,}26\cdot10^3$	3,76	
2	$3{,}42\cdot10^3$	3,85	$0{,}13\cdot10^3$	0,12	$3{,}29\cdot10^3$	3,73	
					$3{,}31\cdot10^3$	3,77	
30	$5{,}53\cdot10^3$	5,80	$2{,}33\cdot10^3$	2,08	$3{,}20\cdot10^3$	3,72	Block-polymerisat II in Kresol
22,5	$4{,}98\cdot10^3$	5,30	$1{,}79\cdot10^3$	1,63	$3{,}27\cdot10^3$	3,76	
15	$4{,}30\cdot10^3$	4,70	$1{,}06\cdot10^3$	0,94	$3{,}19\cdot10^3$	3,67	
8	$3{,}87\cdot10^3$	4,30	$0{,}61\cdot10^3$	0,54	$3{,}24\cdot10^3$	3,76	
4	$3{,}60\cdot10^3$	4,05	$0{,}30\cdot10^3$	0,27	$3{,}26\cdot10^3$	3,76	
2	$3{,}42\cdot10^3$	3,90	$0{,}15\cdot10^3$	0,14	$3{,}30\cdot10^3$	3,78	
					$3{,}25\cdot10^3$	3,74	
30	$5{,}72\cdot10^3$	5,9	$2{,}45\cdot10^3$	2,13	$3{,}27\cdot10^3$	3,77	Block-polymerisat III in Kresol
22,5	$4{,}97\cdot10^3$	5,25	$1{,}72\cdot10^3$	1,53	$3{,}25\cdot10^3$	3,72	
15	$4{,}36\cdot10^3$	4,65	$1{,}09\cdot10^3$	0,98	$3{,}27\cdot10^3$	3,67	
9	$3{,}97\cdot10^3$	4,30	$0{,}66\cdot10^3$	0,59	$3{,}31\cdot10^3$	3,71	
3	$3{,}38\cdot10^3$	3,80	$0{,}20\cdot10^3$	0,18	$3{,}18\cdot10^3$	3,62	
					$3{,}26\cdot10^3$	3,70	
10	$3{,}23\cdot10^3$	3,77	$0{,}51\cdot10^3$	0,49	$2{,}72\cdot10^3$	3,28	Novolack 2 in Amylalkohol
8	$3{,}03\cdot10^3$	3,60	$0{,}38\cdot10^3$	0,37	$2{,}65\cdot10^3$	3,23	
4	$2{,}91\cdot10^3$	3,50	$0{,}26\cdot10^3$	0,24	$2{,}65\cdot10^3$	3,26	
2	$2{,}84\cdot10^3$	3,35	$0{,}08\cdot10^3$	0,08	$2{,}76\cdot10^3$	3,27	
					$2{,}69\cdot10^3$	3,26	

Die dazu gehörenden Werte für $\log A$ und K entsprechen dem reinen Lösungsmittel und sind gleich dem Mittelwert aller Differenzen K—K' bzw. $\log A$—$\log A'$ der Spalten 6 und 7 in Tabelle I. Die Kurven der Fig. 3 lassen sich daher durch die allgemeinen Gleichungen

$$K = a_1\cdot c + K_{(c=0)} \tag{2}$$

und

$$\log A = a_2\cdot c + \log A_{(c=0)} \tag{3}$$

darstellen. Da hohe Werte für K auf große Assoziationskräfte hindeuten, muß im vorliegenden Falle eine Erhöhung der Bindungskräfte durch Auflösen des Harzes in Kresol erfolgt sein. Daher dürfen die Konstanten a_1 und a_2 in (2) und (3) wohl auch gedanklich mit der Solvatation verknüpft werden.

Die Kurven für die Konzentrationsabhängigkeit der Konstanten der Funktion $\log\frac{1}{\eta_r}$ von $1/T$ gehen natürlich durch den Nullpunkt (Fig. 4), so daß für diese Kurven geschrieben werden kann:

$$K' = a_1\cdot c \tag{4}$$

und

$$\log A' = a_2\cdot c. \tag{5}$$

Die Proportionalitätsfaktoren der Konzentration sind für (2) und (4) sowie (3) und (5) natürlich einander gleich. Durch Vereinigung der Beziehungen (2)—(5) mit (1c) erhält man für $\log\frac{1}{\eta}$ bzw. $\log\frac{1}{\eta_r}$

$$\log\frac{1}{\eta} = a_2\cdot c + \log A_{(c=0)} - (a_1\cdot c + K_{(c=0)})\cdot 1/T\cdot\log e$$

und (6)

$$\log\frac{1}{\eta_r} = a_2\cdot c - a_1\cdot c\cdot 1/T\cdot\log e. \tag{7}$$

Die Viskositätsgleichungen (6) und (7), welche die Abhängigkeit der Viskosität von der Konzentration und der Temperatur enthalten, haben vielleicht einige praktische Bedeutung. Sie gestatten nämlich die Berechnung der Viskosität von Lösungen für beliebige Konzentrationen und Temperaturen. Zur Aufstellung spezieller Gleichungen für ein gegebenes System von Lösungen ist es

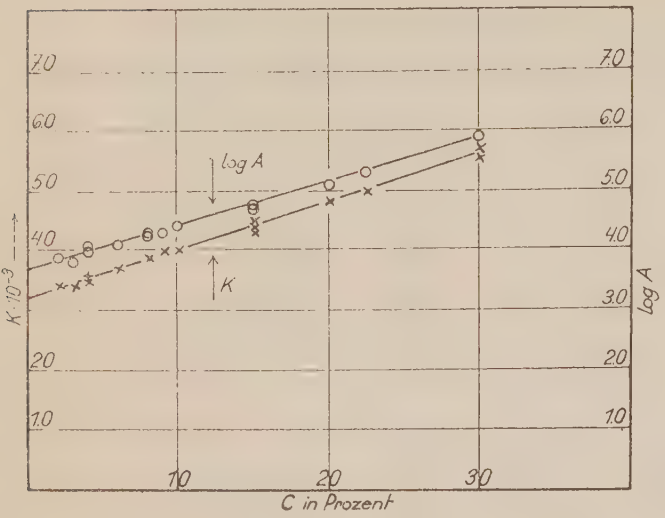


Fig. 3. Abhängigkeit der Konstanten K und $\log A$ der Gleichung (1 c) von der prozentualen Konzentration bei verschiedenen Anilinharzen in Kresol (absolute Viskosität).

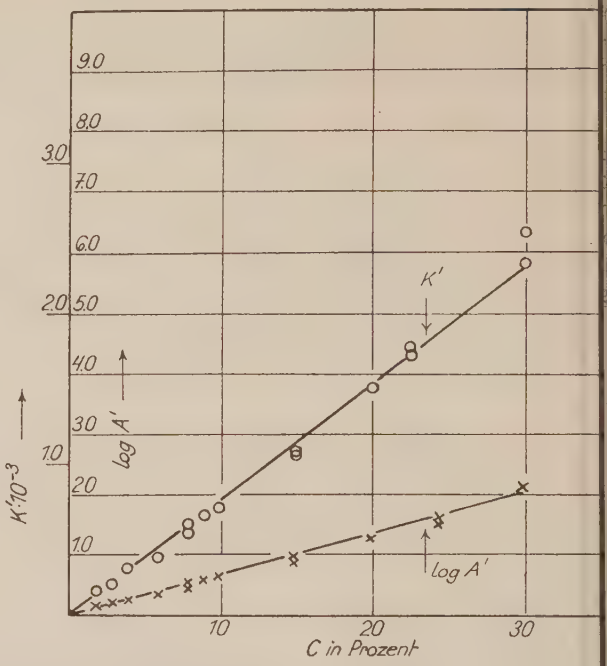


Fig. 4. Abhängigkeit der Konstanten K' und $\log A'$ der Gleichung

$$\log\frac{1}{\eta_r} = \log A' - \frac{K'}{T}\cdot\log e$$

von der prozentualen Konzentration bei verschiedenen Anilinharzen in Kresol.

offensichtlich nur erforderlich, daß man 1. die Temperaturfunktion der Viskosität des Lösungsmittels und 2. diejenige einer konzentrierteren Lösung eines Harzes über einen möglichst großen Temperaturbereich genau ermittelt. Man stellt dann für beide so erhaltenen Kurven die Konstanten K und $\log A$ fest, trägt sie gegen die prozentuale Konzentration auf und ermittelt nunmehr $K_{(c=0)}$ und $\log A_{(c=0)}$ sowie a_1 und a_2. Die erhaltenen Werte setzt man in (6) bzw. (7) ein und kann nunmehr sowohl die absolute als auch die relative Viskosität auch für andere Konzentrationen in dem gemessenen Temperaturbereich mit ziemlicher Sicherheit berechnen. Dieses ist wohl eine bequeme Methode, um in der Praxis schnell Viskositäten in einem gegebenen System abschätzen zu können. Will man nur die relative Viskosität angeben, so braucht man lediglich die Temperaturfunktion für eine einzige Lösung genau zu ermitteln. Man bestimmt dann K' und $\log A'$ und trägt die Werte wiederum gegen die prozentuale Konzentration auf. Die eingetragenen Punkte verbindet man mit dem Nullpunkt des Koordinatensystems und bestimmt die Gleichungen für die erhaltenen Geraden. Es wird sich zeigen müssen, ob man derartige Folgerungen, wie sie hier aus der Viskositäts-Temperaturfunktion für das System der kresolischen Lösungen der Anilin-Harze gezogen wurden, verallgemeinern kann. Wir fanden auf die eben auseinandergesetzte Weise für die Viskosität unserer Lösungen von Anilin-Formaldehyd-Harzen in Kresol folgende spezielle Gleichungen:

$$\log\frac{1}{\eta} =$$

$$= 7{,}0\cdot10^{-2}\cdot c + 3{,}74 - (0{,}78\cdot10^{2}\cdot c + 3{,}27\cdot10^{3})\cdot 1/T\cdot\log e$$

und

$$\log\frac{1}{\eta_r} = 7{,}0\cdot10^{-2}\cdot c - 0{,}78\cdot10^{2}\cdot c\cdot 1/T\cdot\log e.$$

IV. Zusammenfassung.

Im Anschluß an frühere Untersuchungen über die Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität von Lösungen verschiedener Anilin-Formaldehyd-Harze in Kresol werden in der vorliegenden Abhandlung die Temperaturfunktionen der Viskosität einiger dieser Lösungen genauer diskutiert. Die Auswertung des Versuchsmaterials hat ergeben:

1. In dem Temperaturbereich von 40—90° C, welcher bei den Untersuchungen eingehalten wurde, gehorchen die Lösungen mit erheblicher Genauigkeit dem Gesetz:

$$\frac{1}{\eta} = A\cdot e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}.$$

2. Bildet man die Konstanten der obigen Gleichung für die einzelnen der gemessenen Kon-

zentrationen, so zeigt sich, daß sie eine lineare Abhängigkeit von der Konzentration aufweisen. Für die Konzentrationsabhängigkeit dieser Konstanten wurden Gleichungen aufgestellt.

3. Daraus ergibt sich die Möglichkeit, für ein System von Lösungen allgemeine Viskositätsbeziehungen herzuleiten, die sowohl die Berechnung der relativen als auch der absoluten Viskosität der betreffenden Lösungen für verschiedene Konzentrationen und Temperaturen gestatten.

4. Für die Funktionen $\log \frac{1}{\eta}$ von $1/T$ sowie $\log \frac{1}{\eta_r}$ von $1/T$ wurde bei Anilinharzen in Kresol ein gemeinsamer Schnittpunkt angenommen. Die Bedeutung der Koordinaten dieses Schnittpunktes wurde diskutiert.

* * *

Wir danken dem Direktor der Reichsforschungsanstalt für Seidenbau, Herrn Professor Dr. A. Koch, für sein Interesse an unserer Arbeit. — Die Untersuchung wurde mit Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft ausgeführt, welche L. Steinke ein Stipendium gewährte, wofür wir unseren ergebensten Dank sagen.

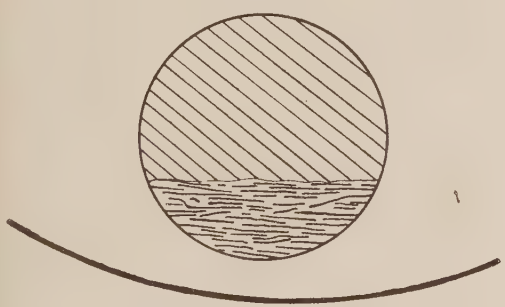
Aus dem Institut für Textil- und Gerbereichemie der Technischen Hochschule Karlsruhe.

Über den Aufbau der Wolle und deren Reaktionsfähigkeit.

Von E. Elöd, H. Nowotny und H. Zahn (z. Z. Heidelberg).

(Eingegangen im Februar 1941)

In der vorhergehenden Arbeit[1]) brachten wir in Fig. 5 ein Schema für die Laminarstruktur der Wollfaser. Es hat sich als notwendig gezeigt, die erste Figur dieser Figur (5a) in den Einzelheiten ausführlicher zu beschreiben[2]). Wir bringen daher ergänzend eine neue Figur. Die der neuen Figur beigegebenen Größenverhältnisse lassen erkennen, daß es sich nur um einen verschwindend kleinen Ausschnitt aus der Wollfaser handelt.



Schnitte durch die Lamellen als Beispiel für die höhere Orientierung (Durchmesser etwa 500 Å).

Wollrand. (Der Durchmesser einer 50 μ dicken Wollfaser würde maßstabsgetreu 35 m betragen.)

Fig. 1. Querschnitt aus den Randzonen der Wolle.

Bei der Wollfaser ist es zwar bisher experimentell noch nicht entschieden, in welcher besonderen Ausrichtung die Laminarstruktur der Polypeptidketten bei den verschiedenen histologischen Elementen vorkommt. Dagegen konnte bei anderen Keratinen, z. B. beim Stachelschweinkiel, gezeigt werden, daß bei der verhornten Rindenschicht die laminaren Peptidroste vorzugsweise parallel zur begrenzenden Ebene (Fläche) liegen. Dies ergab die photometrische Intensitätsvermessung der nach verschiedenen Richtungen aufgenommenen Röntgenogramme[2]). Auch ohne Intensitätsvermessungen kann man das Bestehen laminarer, parallel gelagerter Roste zeigen. Bei regelloser Lagerung der Roste um die Faserachse, d. h. zwar in der Faserrichtung orientiert, nicht aber parallel zur Rinde gelagert, würde bei Durchstrahlung der Rinde in der Faserrichtung eine gleichmäßig verteilte Schwärzung der Seitenketteninterferenz im Röntgenogramm zu erwarten sein. Das Experiment ergibt indessen

[1]) E. Elöd, H. Nowotny und H. Zahn, Kolloid-Z. **93**, 50 (1940).

[2]) Hierauf hat uns zuerst Herr Professor W. J. Schmidt, Gießen, in dankenswerter Weise aufmerksam gemacht.

eine Fasertextur hinsichtlich der Seitenketteninterferenzen, deren Ausbildung mit der Annahme parallel zur Oberfläche gelagerter Roste übereinstimmt[3]). Die höhere Orientierung (Walztextur) ist bedeutend schwächer ausgeprägt als beim normalen Faserdiagramm.

Man kann den Effekt der höheren Orientierung vergrößern, wenn man Stachelschweinkiel mit Quecksilber und Wasser etwa 10 Tage bei 80° zur Umsetzung bringt. Das orientiert eingelagerte, unter Mitwirkung des Zystinschwefels entstandene HgS verursacht eine deutliche Verstärkung des Seitenkettenreflexes bei parallelem Einfall der Röntgenstrahlen.

Im Gegensatz zu der Rinde ließ sich beim Mark des Stachelschweinkiels eine Laminarstruktur röntgenographisch nicht nachweisen. Dieser Befund ist nicht verwunderlich, wenn man die Grobstruktur des Markes berücksichtigt, die locker gepackte Zellen aufweist[4]). Es ist sehr wahrscheinlich, daß auch hier laminare Pakete von Peptidrosten vorhanden sind, die ganz allgemein als Aufbaumöglichkeit der Peptidketten angenommen werden können[5]). Diese Pakete sind hier aber in ihrer Gesamtheit nicht vorzugsweise orientiert und entziehen sich daher dem röntgenographischen Nachweis, solange man auf die Durchstrahlung von verhältnismäßig großen Partikeln angewiesen ist.

Überträgt man die am Stachelschweinkiel gewonnenen Erkenntnisse auf die Wollfaser, so kommt man zu der Annahme, daß vorwiegend die Randzonen die laminare Feinstruktur aufweisen dürften. Weitere Versuche sind im Gange.

[3]) Man vergleiche die Systematisierung der Fasertexturen, welche W. A. Sisson an Zellulose durchgeführt hat, J. physic. Chem. **44**, 513 (1940).

[4]) Hier ist auch die einfache Orientierung (Fasertextur) weniger deutlich.

[5]) Vgl. auch L. W. Janssen, Protoplasma **33**, 410 (1939), der die Laminarstruktur in mit unserer Auffassung übereinstimmender Weise erörtert.

Aus dem Dänischen Zucker-Forschungsinstitut, Kopenhagen (Dänemark).

Über Filtrationsuntersuchungen, II.*)

Von A. Brieghel-Müller (Kopenhagen, Dänemark).

(Eingegangen am 17. Januar 1941)

B. Experimentaluntersuchungen 82
1. Widerstandsmessungen bei Filterunterlagen 82
2. Widerstandsmessungen bei wässerigen Suspensionen 84
3. Einfluß von Konzentration und Viskosität 90
4. Schlußfolgerungen 91
5. Filtration von technischen Zuckerlösungen — Einfluß der Filterunterlage — Einfluß von Koagulation 92
Zusammenfassung 101

NB. Die Zahlen bei den Literaturhinweisen in dieser Arbeit beziehen sich auf das bei Gelegenheit der Arbeit „Die Entwicklung und der jetzige Stand der Theorie der Filtration von Suspensionen" abgedruckte Literaturverzeichnis [Kolloid-Z. **92**, 285 (1940)]. Die Bezifferung der Formeln ist eine Fortsetzung derjenigen aus demselben Artikel.

B. Experimentaluntersuchungen.

1. Widerstandsmessung bei Filterunterlagen.

Die hier verwendeten Filterunterlagen sind folgende: Filtrierpapier von Schleicher & Schüll Nr. 604, 575 (gehärtet) und 602, extra hart, sowie weiterhin Filtertuch aus Baumwolle, stark, in Kreuzbindung. Alle Versuche wurden stets mit neuen Proben ausgeführt.

Das durchströmende Wasser war destilliert und scharf vorfiltriert. Um Infektion zu vermeiden, wurde ein Kriställchen Thymol zugesetzt. An Apparaturen wurde teilweise das einfache Mikrofilter (Kolloid-Z. **93**, 306, 1940) verwendet, indem die erwähnte hydrostatische Anordnung (Kolloid-Z. **93**, 314, 1940) für die Gewichtsmethode benutzt wurde. Für etwas höhere Drucke und bei kleiner Filterfläche wurde mit dem rotierenden Apparat (Fig. 19) bei 20° gearbeitet.

Die Größen der angewandten Filterflächen wurden immer so gewählt, daß die Druckverluste in den Rohrleitungen vernachlässigt werden konnten. Dies konnte in sehr einfacher Weise dadurch kontrolliert werden, daß man einen Durchflußversuch ohne Filtereinlage machte. Der aus einem solchen Versuch berechnete scheinbare Widerstand durfte höchstens ein Fünftel des zu messenden Widerstandes betragen. Als Beispiel sei folgendes angeführt:

1. Filterdruck 0,01 at. Filterfläche 1 cm².
   Durchfluß:
   ohne Filtereinlage 30 g in 37,1 sec $z = 1{,}2$
   mit 604 30 g in 133,4 sec $z_0 = 4{,}4$
2. Filterdruck 0,01 at. Filterfläche 0,22 cm².
   Durchfluß:
   ohne Filtereinlage 50 g in 68,2 sec $z = 0{,}3$
   mit 604 20 g in 338,0 sec $z_0 = 3{,}1$

*) Brieghel-Müller, Über Filtrationsuntersuchungen, I: Kolloid-Z. **93**, 297 (1940).

Im letzteren Fall ist z_0 aus der z-v-Kurve extrapoliert worden. Wenn wir uns vergegenwärtigen, daß der Widerstandswert z die Zeit für eine Weglänge von 1 cm quer zur Filterfläche darstellt, so können wir die Druckverluste in den Rohrleitungen für die zwei Fälle, wo 604 benutzt wurde, annähernd aus dem Ausdruck $p \cdot z^2 = \text{konst.}$ berechnen:

1. $0{,}01 \cdot 1{,}2^2 = x \cdot 4{,}4^2$
   $x = 0{,}00075$, d. h. 7,5 Proz. des Gesamtdruckes.
2. $0{,}01 \cdot 0{,}3^2 = x \cdot 3{,}4^2$
   $x = 0{,}00008$, d. h. 0,8 Proz. des Gesamtdruckes.

Der im ersten Falle gefundene Widerstandswert für 604 ist demnach etwa 7 Proz. zu hoch. Der korrigierte Wert 4,1 ist zwar dem Wert 3,1 im zweiten Versuch gegenüber recht hoch, was aber unter Berücksichtigung der gefundenen Verschiedenheit der Papierproben erklärlich ist.

Es sind drei Versuchsreihen mit jeweils 0,01—0,1—1 at Filterdruck ausgeführt worden. In fast allen Fällen ist der früher besprochene Filtereffekt gefunden worden, so daß die Widerstandswerte durch graphische Extrapolation berechnet werden mußten. Nur bei Filtertuch konnte eine vorübergehende Geschwindigkeitssteigerung festgestellt werden. Das Filtertuch wurde vor dem Versuch 5 Minuten in einer Alkohol-Wasser-Mischung eingeweicht.

Die gefundenen Widerstandswerte sind in Tabelle I aufgeführt und auf 1 at, mithin auf die Größe f_0 umgerechnet. Eine Umrechnung auf Viskosität 1 fällt hier natürlich fort.

Tabelle I.
f_0-Werte einiger Filterunterlagen.

at	604	575	602	Filtertuch
	0,041	0,21	1,08	0,050
	0,034	0,41	1,12	0,046
0,01	0,031	0,40	0,97	0,080
	0,038	0,37	1,20	0,049
	0,043	0,21	1,30	0,082
	0,030			0,071
Mittel:	0,036	0,32	1,13	0,063
	0,049	0,55	0,90	0,21
	0,042	0,43	0,84	0,09
0,1	0,038	0,49	0,89	0,10
	0,035			0,10
	0,048			
	0,033			
Mittel:	0,041	0,49	0,88	0,13
	0,062	0,43	0,50	0,094
	0,046	1,4	0,60	0,138
1,0	0,053	1,7	0,84	0,155
		2,1	0,90	
Mittel:	0,054	1,41	0,71	0,129

Trotz der ziemlich schwankenden Werte ist nicht zu verkennen, daß bei 604, 575 und Filtertuch scheinbar eine Kompression stattfindet, während 602 zunehmende Durchlässigkeit aufweist. Ob hier wirkliche Widerstandsänderungen vorliegen, oder ob die Änderungen durch Abweichungen vom Poiseuille-Gesetz hervorgerufen sind, ist ganz gut aus Tabelle II ersichtlich (Seite 84). Die Verstopfungsverhältnisse sprechen eindeutig dafür, daß die Widerstandsänderungen real sind.

Einfluß der Oberflächenspannung. Die Versuche wurden bei 0,01 at mit einer 0,5-molaren Äther—Wasser-Lösung wiederholt. Die Oberflächenspannung dieser Lösung ist nach Traube 43,5 dyn/cm (15°) gegen 73,3 bei reinem Wasser, ihre Viskosität wurde im Höppler-Viskosimeter zu 1,20 cP gemessen. Folgende Werte wurden gefunden:

	604	575	602	Filtertuch
f_0:	0,030	0,37	1,20	0,049
	0,034			

Werden diese Werte mit den in Tabelle I aufgeführten verglichen, so ist kein Einfluß der Oberflächenspannung bemerkbar.

Einfluß von Melassezusatz. Auch hier wurde bei 0,01 at filtriert. Verwendet wurde eine 5proz. Melasselösung, welche vorher über Kieselgur filtriert worden war. Ihre Viskosität betrug 1,12 cP. Es wurde gefunden:

	604	575	602	Filtertuch
f_0:	0,036	0,21	1,08	0,08
	0,035			0,07

Auch hier ist kein Einfluß zu bemerken, im Gegensatz zu den Beobachtungen von Sandera (43), die eine Steigerung der Durchlässigkeit zeigten. Wir können deshalb obige Befunde nicht verallgemeinern, um so mehr, als durch einen Melassezusatz — welcher als Elektrolytzusatz aufgefaßt werden kann — zweifellos häufig eine Änderung der Dicke der Hydratationshüllen eintreten kann. Die Auswirkung wird aber, je nach der Art der Adsorption oder Umladung, verschieden sein, wie dies besonders bei Bodenuntersuchungen beobachtet worden ist, siehe z. B. Wiegner (20).

Der Filtereffekt. Dieser geht aus den z-v-Kurven hervor, von denen in Fig. 21 Beispiele gegeben werden. Die Kurven für 604 zeigen eine deutliche Abhängigkeit vom Anfangswiderstand. Die F-Werte steigen an, und zwar um so mehr, je größer z_0 ist. Eine nähere Untersuchung läßt ungefähr folgenden Zusammenhang erkennen:

$$\frac{d^2\Theta}{d\,v^2} = k \cdot \Theta,$$

dessen Integration aber keinen praktisch verwertbaren Zusammenhang zwischen v und Θ ergibt, und der wohl überdies mehr zufälligen Ursprunges ist. Dagegen sind die Kurven von Filtertuch (Fig. 21) im untersuchten Bereich mit Ausnahme des Anfanges linear. Der Effekt ist bei den dichteren Filtern 575 und 602 besonders ausgesprochen. Dies ist deswegen bemerkenswert, weil wir schon hier einem charakteristischen Grundzug der später zu besprechenden Schlammfiltration begegnen. Um einen Begriff von der Größenordnung zu geben, sind in der Tabelle II die f'-Werte am Ende der Durchflußversuche aufgeführt. In der zweiten Spalte sind die entsprechenden Totalvolumina angegeben, die wegen der im Verlaufe der Filtration ansteigenden f'-Werte als Vergleichsgrundlage unentbehrlich sind. Die Volumina sind auf 1 cm² Filterfläche umgerechnet. Wegen der ungeheuren Unterschiede in f' hat es in diesem Fall keinen Sinn [wie nach Ruth (55)], f' als Ausdruck des spezifischen Widerstandes der Verunreinigungen des Wassers anzusehen. Dagegen können wir hier sehr wohl von Verstopfungsgeschwindigkeit sprechen [Hermanns und Bredée (60)].

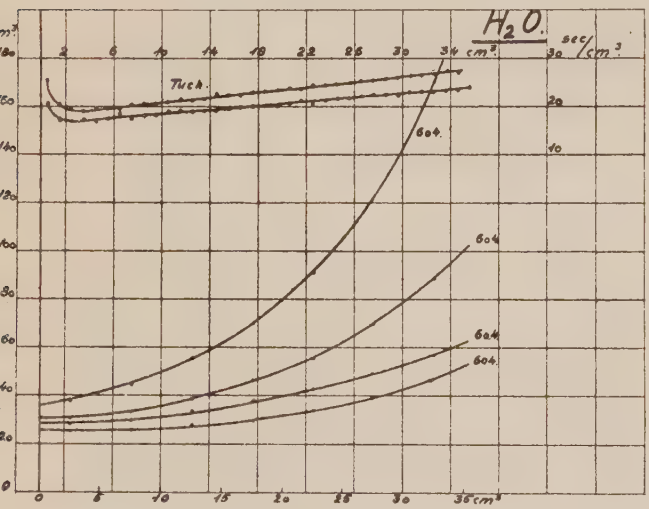


Fig. 21

Tabelle II. Mittlere Verstopfungsgeschwindigkeit bei Wasser.

at		604	575	602	Filtertuch
0,01	f'	0,0003	0,02	0,085	0,0001
	v	50	10	5	50
0,1	f'	0,0005	0,04	0,027	0,0001
	v	400	70	60	500
1,0	f'	0,00015	0,5—2,0	0,0?—0,1	0,00001
	v	2800	100	450	2800

Daß der Filtereffekt hier trotz Verwendung von scharf vorfiltriertem Wasser tatsächlich von mechanischer Verstopfung herrührt, geht beim Vergleich der Tabellen I und II klar hervor. Besonders deutlich wird dies bei 575, wo f' bei 1 at wegen der Kompression des Filters sehr groß wird. Umgekehrt liegen die Verhältnisse bei 602, wo anscheinend bei steigendem Druck die Verunreinigungen mitgerissen werden.

Daß überhaupt keine andere Erklärungsweise möglich ist, zeigt das interessante Verhalten einer 1 ‰-$CaCO_3$-Suspension bei der Filtration über 575 und 602 bei 0,01 at. Hier konnte, wie

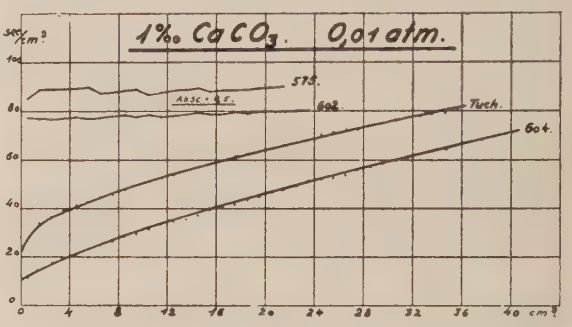


Fig. 22

Fig. 22 zeigt, bei 575 keine, bei 602 nur eine winzige Widerstandszunahme beobachtet werden. Wegen der kleinen Durchflußgeschwindigkeit war das $CaCO_3$ nicht imstande, auf der senkrechten Filterfläche einen Kuchen aufzubauen, und gleichzeitig wurden die im Wasser vorhandenen Verunreinigungen von den $CaCO_3$-Teilchen fortwährend von der Filterfläche sozusagen fortgespült. Lägen dagegen, wie z. B. Mehner (64) vermutet, dem Filtereffekt Gasausscheidungen zugrunde, so hätte derselbe in diesem Falle nicht ausbleiben dürfen.

Es sei noch bemerkt, daß beim Versuch mit vorfiltrierter Melasselösung die f'-Werte für 604, 575 und Filtertuch gleich denen für Wasser gefunden wurden, während bei 602 der sehr hohe Wert 2,6 beobachtet wurde (gegen 0,085 für Wasser).

Ein Zusatz von Kieselgur beim Durchflußversuch würde diesen Effekt für 602 kaum vermindern können, so daß in diesem Falle der Filtereffekt sich sehr wohl als „scouring-effect" interpretieren läßt.

2. Widerstandsmessungen bei wässerigen Suspensionen.

Es sind eine Reihe von Feststoffen, die außerdem einer Überprüfung ihrer physikalischen Eigenschaften unterworfen wurden, auf ihr Ver-

halten bei der Filtration über den oben besprochenen Filterunterlagen untersucht worden. Die Untersuchungen sind größtenteils nach der Gewichtsmethode und mit der in Kolloid-Z. **93**, 316 (1940) besprochenen Trommelapparatur vorgenommen worden. Vergleichsuntersuchungen mit den anderen Apparaturen sind häufig ausgeführt worden, worüber später berichtet werden wird.

Tabelle III. Filterdruck: 0,1 at, Konzentration 1 ‰, Temperatur: 20° C.

Nr.	Substanz	$f' \cdot 1000$ 604	Tuch	575	602	f_0 604	Tuch	575	602
1.	Speedex	1,3 —	1,2 —	60 —	43 —	0,15	0,30	1,0	1,3
2.	Hyflo	2,0 —	1,5 —	80 —	76 —	0,06	0,27	1,3	1,7
3.	80 S	2,6 —	2,2 —	170 ∪	60 ∪	0,08	0,45	1,3	1,3
4.	12 C	8,0 ∩	8,0 ∩	110 ∪	100 ∪	0,12	0,70	1,7	1,8
5.	90 B1	10 —	9 ∩	400 —	160 —	0,21	0,36	2,2	2,6
6.	Speedflow	14 —	14 —	390 ∩	91 ∩	0,17	0,45	2,4	2,0
7.	Supercel	32 —	30 —	700 —	300 —	0,14	0,65	3,9	3,9
8.	Superaid	65 —	64 —	8000 —	1700 —	0,14	0,45	5,5	3,1
9.	40	46 —	46 —	600 —	250 —	0,25	0,62	3,5	3,0
10.	15	70 —	70 —	700 —	200 —	0,20	0,56	7,2	3,6
11.	Moler	10 ∪	21 ∪	750 ∼	700 ∼	0,10	0,80	1,5	2,0
12.	Dx1	90 —	89 —	850 —	400 —	0,26	0,40	5,0	5,0
13.	Östengaard	150 —	140 —	700 ∩	400 ∩	0,36	0,78	8,0	5,0
14.	Filtercel	150 ∩	170 —	4100 —	600 ∩	0,50	0,70	18,0	6,0
15.	$CaCO_3$	11 ∩	10 ∩	16 ∩	11 ∩	0,13	0,32	1,8	1,1
16.	Kaolin	89 —	88 ∩	700 ∩	120 ∩	0,33	0,70	6,0	4,0
17.	Norit	8 ∩	9 ∩	80 ∩	15 ∩	0,08	0,25	3,95	1,7
18.	Knochenkohle	16 ∩	15 ∩	10 ∩	13 ∩	0,04	0,16	1,0/5,5	1,4/2,5
19.	$Fe(OH)_3$	480 ∩	400 —	3000 ∩	1200 ∩	1,1	1,0	/35	—/25
20.	Wasser	0,3	0,1	29	20	0,04	0,13	0,49	0,88

Bemerkungen zu Tabelle III:

1, 6, 8: The Dicalite Co. 2, 7, 14: John Mansville.
3, 4, 5, 9, 10: Vereinigte Kieselgurwerke, Hannover.
11, 12, 13: Kieselgur dänischen Ursprungs.
18: Knochenkohle, gepulvert.
19: Suspension mit 89 mg/lit.
20: Durchschnittswerte aus den Tabellen III und IV zugrundeliegenden Messungen unter Berücksichtigung der entsprechenden Filtratmengen.

In der vorstehenden Tabelle III sind die charakteristischen Größen für Filtrationen mit 1 ‰ Feststoffgehalt in vorfiltriertem Wasser bei 0,1 at zusammengestellt. Die Zahlenwerte, besonders für f', sind nur als angenähert zu betrachten. Die f_0-Werte sind, wie früher ausgeführt, extrapoliert. Wenn diese Extrapolation ohne Berücksichtigung der Messungen am Anfang der Filtration vorgenommen ist, sind die Zahlen in der Tabelle hinter einem schrägen Strich aufgeführt. Eine genauere Auskunft ist aus den Kurvenblättern erhältlich, von denen wir hier leider nur Beispiele bringen können. Die Grundform der Kurven, ob gerade, bzw. konkav oder konvex gegen die Abszissenachse, ist aus den beigefügten Zeichen ersichtlich, wobei zu bemerken ist, daß ein völlig linearer Kurvenverlauf selten beobachtet worden ist. Die Filtrationsdauer betrug durchweg etwa 35 Min., wobei Filtratvolumina von 5 bis 350 cm^3/cm^2 Filterfläche erreicht wurden. Um einen exakten Vergleich der f'-Werte zu ermöglichen, sollten eigentlich alle Filtrationen bis zur Erreichung gleicher Endvolumina pro cm^2 durchgeführt werden, was aber praktisch nicht möglich ist. Andererseits ist damit zu rechnen, daß umgekehrt bei den praktischen Filtrationen die Filtrationsdauer bei gut filtrierenden Substanzen meistens bedeutend größer gewählt werden kann als bei den schlechter filtrierenden, so daß die Wahl gleicher Filtrierzeiten als eine Art Kompromiß bezeichnet werden kann.

Bei der Diskussion dieser Versuche fällt zunächst ins Auge, daß der Anfangswiderstand f_0 meistens eine mehrmalige Steigerung gegenüber demjenigen bei Wasser (Nr. 20) aufweist. Die Größe dieser Steigerung ist sehr abhängig von der Art der filtrierten Substanz, und zwar geht die Steigerung einigermaßen parallel mit f'. Im allgemeinen steigt der Anfangswiderstand so schnell an, daß dies Phänomen in der Filtrationskurve nicht zum Ausdruck kommen kann, d. h. die Bildung der ersten Filterschicht erfolgt beinahe momentan.

Die f'-Werte sind meistens so groß, daß der Einfluß der Verunreinigungen im Suspensionsmittel verschwindend sein wird. Nur bei den leicht filtrierenden, groben Kieselgursorten 1, 2 und 3 ist, besonders bei den Papiersorten 575 und 602, mit einem solchen Einfluß zu rechnen. Derselbe zeigt sich häufig als echter „scouring-effect" in einer starken Konvexität der Kurven gegen die V-Achse. Bei Verwendung von 604 und Filtertuch sind die f'-Werte mit Ausnahme von Moler von gleicher Größe, so daß für diese Filterunterlagen die f'-Werte mit großer Wahrscheinlichkeit die Filtrationseigenschaften der verschiedenen Substanzen richtig darstellen. Bei den dichteren Unterlagen 575 und 602 liegen die f'-Werte mit Ausnahme von $CaCO_3$ und Knochenkohle bis über hundertmal so hoch. Diese Befunde sind um so bemerkenswerter, als die Filtrationskurven in den meisten dieser Fälle linear verlaufen, so daß ein „scouring-effect" anscheinend ausgeschlossen ist. Die bisherige mathematische Formulierung dieses Effektes [siehe Ausdruck (26)] würde jedenfalls eine gegen die V-Achse konvexe Kurvenform bedingen.

Die starke Erhöhung der f'-Werte bei dichteren Filterunterlagen ist für die Praxis ungemein bedeutungsvoll, aber bisher kaum erkannt worden.

Bezüglich der Kurvenform bestehen charakteristische Unterschiede. Als Beispiele seien die Z-V-Kurven für 12 C, $CaCO_3$, Norit, Knochenkohle und $Fe(OH)_3$ in den Fig. 22—27 angeführt[1]).

Bei 12 C (Fig. 24) ist die Parallelität der Kurven 42, 43 und 119 für 604 und Filtertuch bemerkenswert. Bei 119 handelt es sich statt um Wasser um eine Lösung von Methylenblau, welches von 12 C kräftig adsorbiert wird. Die Adsorption hat die Filtrierfähigkeit nicht beeinflußt. Kurve 44 gibt einen Versuch mit einer etwas gealterten Suspension wieder, zu welcher kein Thymol hinzugegeben wurde. Unter diesen Umständen tritt in wenigen Stunden Infektion ein, welche schließlich zu sichtbarer Koagulation führt. Die Kurve ist deshalb interessant, weil hier der Ausdruck (26) mit $n = 1$ sehr gut erfüllt ist. Die Kurven 118 und 129 zeigen deutliche flache Wendepunkte. Die Kurven 99 bis 102 für $CaCO_3$ (Fig. 23) sind bei allen Unterlagen beinahe parallel, was eine interessante Ausnahme bildet. Kurve K ist mit dem technischen Mikrofilter (Kolloid-Z. **93**, 306, 1940), also mit waagerechter Filterfläche aufgenommen. Die Rührung geschah mittels eines kleinen Synchronrührwerkes. Gemessen wurde nach der Gewichtsmethode. Die Filterfläche hatte eine Größe von 0,220 cm² gegenüber 0,283 cm² bei den Kurven 99, 100 und 102. Durch Umrechnung kann gezeigt werden, daß Kurve K mit 99 identisch ist. Kurve 101 ist mit 0,785 cm² aufgenommen, aber auf 0,283 cm² umgerechnet. Die Kurven für Norit (Fig. 25) und $Fe(OH)_3$ (Fig. 27) sind bei Filtertuch beinahe gerade Linien, wohingegen die Kurven für Filtrierpapier stark konkav sind, besonders am

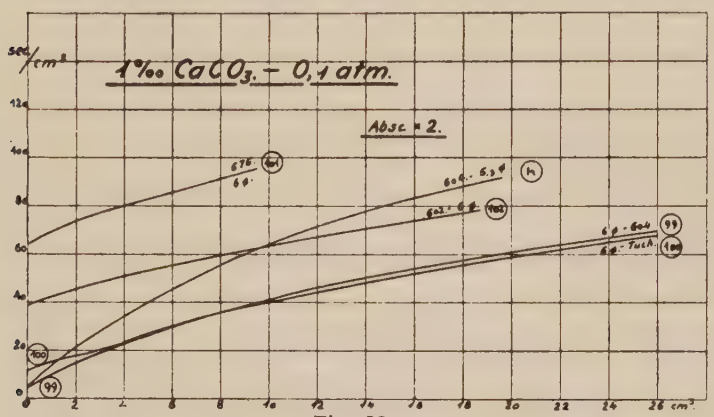


Fig. 23

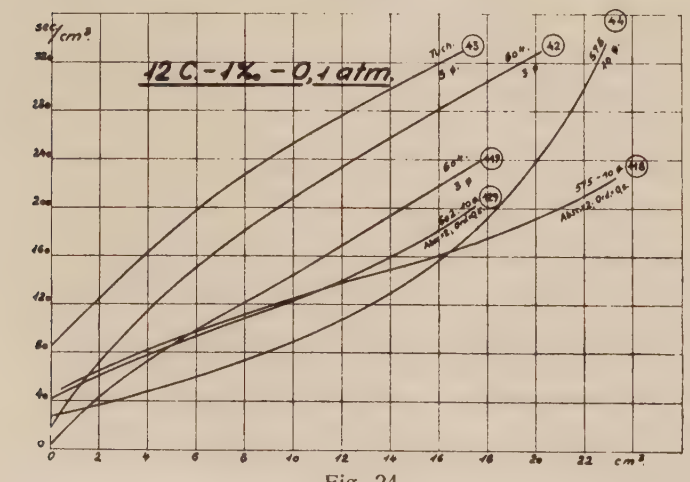


Fig. 24

[1]) Die einzelnen Kurvenpunkte werden in diesen und den folgenden Kurven nur dann besonders markiert, wenn bedeutende Abweichungen von den gezogenen Kurvenlinien vorhanden sind. Wenn ein geänderter Maßstab benutzt werden muß, wird den Kurven ein Umrechnungsfaktor beigesetzt, mit dem die aus den Kurven abgelesenen Werte zu multiplizieren sind. Jede Kurve umfaßt im allgemeinen etwa 30 Meßpunkte.

Anfang der Filtration. Kurve 108 ist mit 0,283 cm² bestimmt, Kurve 110 dagegen mit 0,071 cm², aber auf 0,283 cm² umgerechnet worden. Die Übereinstimmung ist befriedigend. Die Kurven für Knochenkohlestaub (Fig. 26) sind sehr eigenartig, besonders für 575 und 602, wo die Widerstandserhöhung im Anfang der Filtration sehr groß ist, um dann plötzlich abzuklingen. Die beiden f_0-Werte 5,5 und 2,5 sind aus dem flachen Kurvenast extrapoliert. Die Kurven 162 und 163, die bei 1,0 at bestimmt sind, zeigen dasselbe Verhalten. Die Kurven 115 und 116, die mit verschiedener Filterfläche aufgenommen sind, können durch Umrechnung zur Deckung gebracht werden (diese Beispiele einer guten indirekten Reproduzierbarkeit könnten natürlich mit entsprechenden direkten Reproduktionsversuchen ergänzt werden, was jedoch aus Gründen der Raumersparnis in Fortfall kommen muß). Über die Ursachen der verschiedenen Kurvenformen können wir vorläufig wenig aussagen, weil dazu weitere vergleichende Versuche notwendig sind, und wir müssen uns bis auf weiteres mit Hinweisen auf die teilweise sehr komplizierten Vorgänge begnügen. Allerdings sei hervorgehoben, daß die Beobachtung solcher Vorgänge nur auf der Grundlage einer besonderen Methodik überhaupt möglich gewesen ist, und es läßt sich leicht zeigen, daß durch andere Verfahren, die z. B. auf eine Θ/V-V-Analyse herauskommen, der tatsächliche Verlauf der Widerstandsänderung nicht erfaßt werden kann. Solche Kurven können auf Grund des durch die Gewichtsmethode gelieferten Zahlenmaterials leicht gezeichnet und als linear interpretiert werden. Für die Erforschung der Bildung der ersten Filterschicht wird die Gewichtsmethode selten genügen, indem nur einzelne Kurven, wie diejenigen von Knochenkohle und $Fe(OH)_3$, über diesen Vorgang einige Auskunft geben. Für solche Unter-

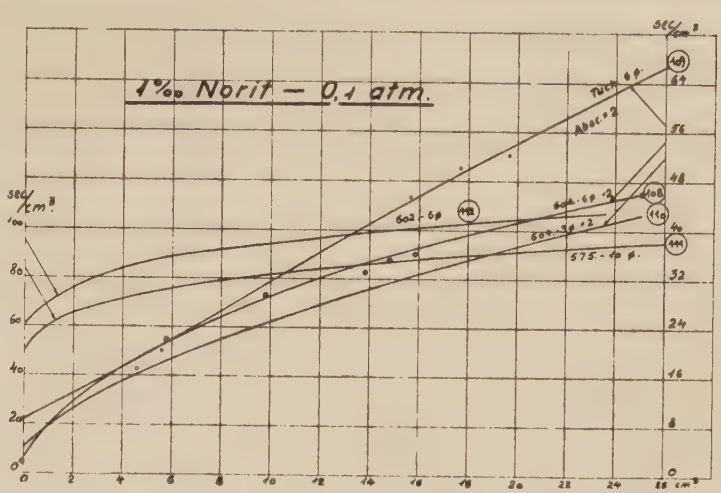


Fig. 25

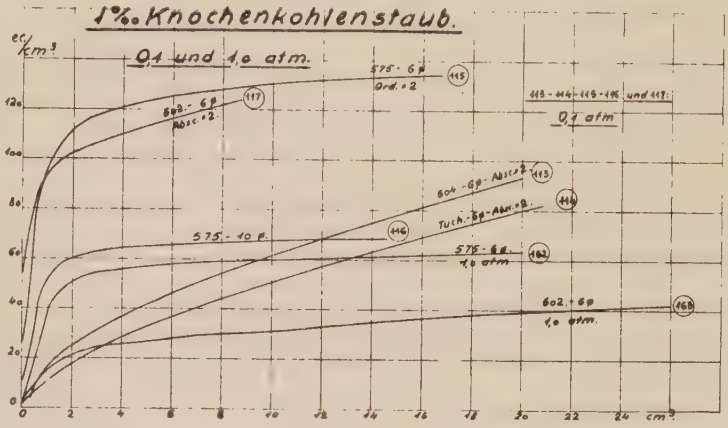


Fig. 26

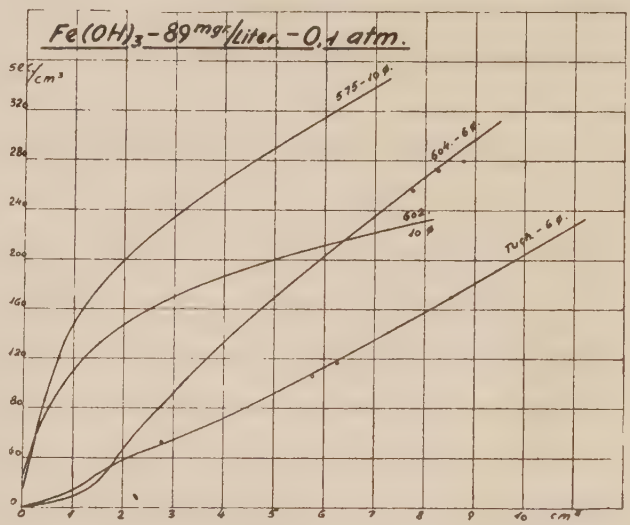


Fig. 27

suchungen ist die photographische Methode besser geeignet.

Die Auswirkung einer Herabsetzung des Filterdruckes zeigt Tabelle IV, in welcher die Filtrationsgrößen f' und f_0 unter sonst gleichen Verhältnissen für 0,01 at aufgeführt sind.

Tabelle IV. Filterdruck: 0,01 at, Konzentration: 1‰, Temperatur: 20° C.

Nr.	Substanz	$f' \cdot 1000$ 604	Tuch	575	602	f_0 604	Tuch	575	602
1.	Speedex	2,0 —	3,1 —	250 —	60 ∩	0,08	0,15	0,9	1,2
2.	Hyflo	2,4 ∩	12 ∪	71 ∩	100 ∪	0,05	0,31	0,9	1,7
3.	80 S	2,5 —	2,5 —	250 —	135 —	0,11	0,15	1,1	1,6
4.	12 C	11,3 —	10,0 —	400 ∩	450 ∩	0,10	0,25	2,3	2,0
5.	90 B 1	9,5 —	8,5 ∩	870 —	234 —	0,15	0,27	2,0	1,9
6.	Speedflow	15,0 —	9,2 —	206 —	39 —	0,15	0,22	2,2	2,8
7.	Supercel	37 —	26 —	490 ∩	360 ∩	0,13	0,38	4,7	3,2
8.	Superaid	80 —	74 ∩	4200 ∩∩	920 ∩∩	0,20	0,20	6,3	3,1
9.	40	67 ∩	40 —	2000 ∩∩	270 ∩∩	0,08	0,28	6,0	2,2
10.	15	150 ∩	120 ∩	1200 ∩∩	480 ∩∩	0,23	0,36	5,0	4,0
11.	Moler	20 ∩	92 ∼	5500 ∩∩	1160 ∩∩	0,05	0,26	1,6	2,3
12.	Dx1	200 —	240 ∩	1770 ∩	675 ∩∩	0,37	0,48	7,6	4,4
13.	Östengaard	120 ∩	120 ∩∩	2100 ∩∩	1900 ∩∩	0,32	0,32	9,5	6,9
14.	Filtercel	200 ∩	420 ∩∩	2000 ∩∩	1000 ∩∩	0,07	0,16	8,0	5,5
15.	$CaCO_3$	7,2 ∩	7,0 ∩	0 —	0 —	0,08	0,16	1,3	1,2
16.	Kaolin	55 ∩	170 ∩	3700 ∩	900 ∩	0,28	0,10	7,9	3,1
17.	Norit	40 ∼	40 ∼	2380 ∩∩	720 ∩∩	0,10	0,16	3,4	2,1
18.	Knochenkohle	42 ∩	33 ∩	2950 ∩∩	570 ∩∩	0,04	0,10	1,7	1,9
19.	$Fe(OH)_3$	400 ∪	400 ∪	6000 ∩	2000 ∩	0,05	0,21	—	ca. 3
20.	Wasser	0,15	0,1	20	80	0,036	0,063	0,32	1,13

Die hier erreichten Teilvolumina pro cm^2 sind natürlich klein gegen diejenigen bei 0,1 at; dieser Umstand macht die überwiegend konkaven Formen der f'-Kurven erklärlich. Hiermit im Einklang ist die oft bedeutende Steigerung des durchschnittlichen f'-Wertes. Die f'-Kurven für 0,01 at entsprechen demnach im wesentlichen demjenigen Anteil der Kurven für 0,1 at, der den gleichen Volumenbereichen angehört. Diese Annahme hat sich in mehreren Fällen durch Umrechnung der Kurven bestätigen lassen.

Die geringere kinetische Energie am Anfang der Filtration müßte eigentlich zu einer Erniedrigung der f_0-Werte führen. Ein solcher Einfluß ist aber nur teilweise, und zwar am meisten bei Filtertuch ersichtlich.

Das gegenseitige Verhältnis der f'-Werte ist meistens ungeändert geblieben. Das besondere Verhalten von $CaCO_3$ gegenüber 575 und 602 ist bereits früher erwähnt worden, vgl. Fig. 22. Es ist sehr wahrscheinlich, daß das Ausbleiben der Kuchenbildung durch elektrische Abstoßung verursacht ist. Umgekehrt dürfte für die positiv geladenen Kohlepartikeln eine Anziehung vorliegen, was die sehr hohen f'-Werte bei 0,01 at erklärlich macht.

Als Beispiele der Verwendung höherer Drucke sind in Tabelle V einige Messungen aufgeführt.

Tabelle V.

Nr.	Substanz	Konz.	Druck at	$f' \cdot 1000$ 604	Tuch	575	602	f_0 604	Tuch	575	602
2.	Hyflo	1‰	1	2,1 ∩				0,10			
2.	Hyflo	1%	1	18 ∩	18 ∩	33 ∼	32 ∼	0,18	0,18	1,55	1,27
12.	Dx1	1‰	1	74 ∩	88 —	420 —	180 —	0,42	1,12	4,6	3,8
18.	Knochenkohle	1‰	1			30 ∩	60 ∩			/15	/6,5
8.	Superaid	1‰	10	52 —		98 —	116 —	1,06		7,0	3,0
8.	Superaid	1‰	1			300 —				4,2	
8.	Superaid	1‰	0,1	136 —		11000 —		0,7		4,0	
19.	$Fe(OH)_3$		1	1100 ∩	700 —	3300 ∩	2200 ∩	0	0	/78	/39
20.	Wasser		1	0,15	0,01	>500	20	0,054	0,13	1,4	0,7

Die f_0-Werte zeigen im Vergleich mit den Werten bei 0,1 at meistens eine gewisse Steigerung. Allgemein scheint aber aus den Versuchen im Bereich von 0,01 bis 10 at nicht auf einen besonders schädlichen Einfluß der Steigerung des Anfangsdruckes auf den Widerstand der Unter-

lage geschlossen werden zu dürfen. Es sei dies deshalb ausdrücklich betont, weil die Anschauung der Praktiker gewöhnlich entgegengesetzt ist. Eine zahlenmäßige Begründung für dieselbe ist allerdings noch niemals gegeben worden.

Die f'-Werte sind für 604 und Filtertuch ziemlich ungeändert. Dagegen sind bei 2 und 8 die Werte für 575 und 602 auf etwa die Hälfte zurückgegangen. Bei Dicalite Superaid, wo der spezifische Widerstand bei 0,1 at für 575 und 602 besonders hoch ist, kann man einen außerordentlich günstigen Einfluß der Drucksteigerung feststellen, so daß der spezifische Widerstand bei 10 at ungefähr die für 604 normale Größe erreicht hat. Die Versuche mit Superaid sind mit der Trommelapparatur (Fig. 17) gemacht worden.

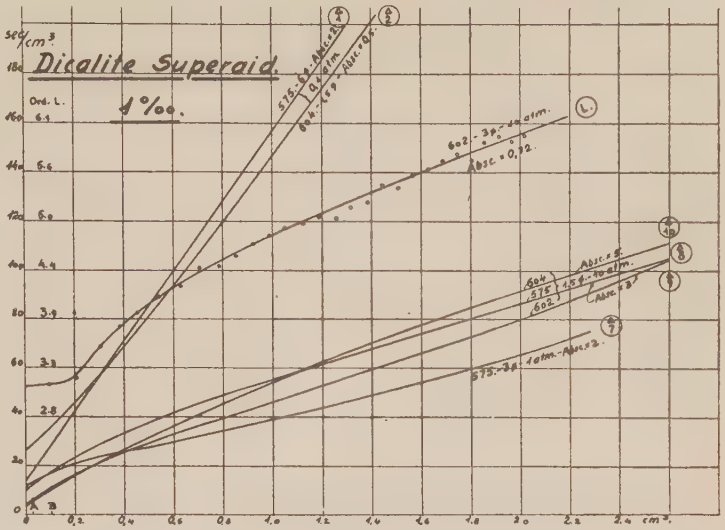


Fig. 28

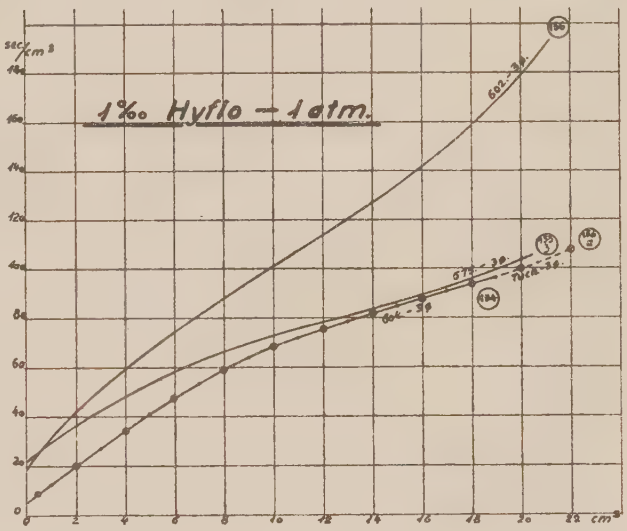


Fig. 29

Es scheint somit, daß die bei dichteren Filterunterlagen auftretenden Filtrationsschwierigkeiten bei Verwendung höherer Drucke weitgehend zu beheben sind. Die Ursache hierfür ist darin zu suchen, daß der Einfluß des Widerstandes in der Filterunterlage auf f' bei größeren Filtratvolumina, also bei größerer Kuchendicke, doch aller Wahrscheinlichkeit nach abnehmen muß, was einer Konkavität der f'-Kurve gleichkommt. Eine solche Kurvenform ist z. B. in den Versuchen mit Superaid bei 10 at (Fig. 28) ersichtlich. Allerdings steht für stark ansteigende f'-Werte nur ein recht kleines Kurvenstück zur Verfügung; z. B. entspricht die Kurve 9 für 602 einem Totalvolumen von etwa 500 cm³/cm² während bei dem Versuch mit 602 bei 0,1 at (Tabelle III) 20 cm³/cm² und bei dem entsprechenden Versuch bei 0,01 at (Tabelle IV) nur 5,7 cm³/cm² erreicht wurde. In Fig. 28 eingezeichnet, würden diese Versuche nur die Punkte A und B erreichen. Eine Untersuchung dieses Kurvenstückes ist bei 10 at nur mit Hilfe der schnellregistrierenden photographischen Methode möglich. Eine solche Bestimmung ist bei diesem Druck versucht worden und in Fig. 28, Kurve *L*, wiedergegeben. Die gesamte Versuchsdauer betrug 8 sec, und die Kurvenpunkte sind in Zwischenräumen von

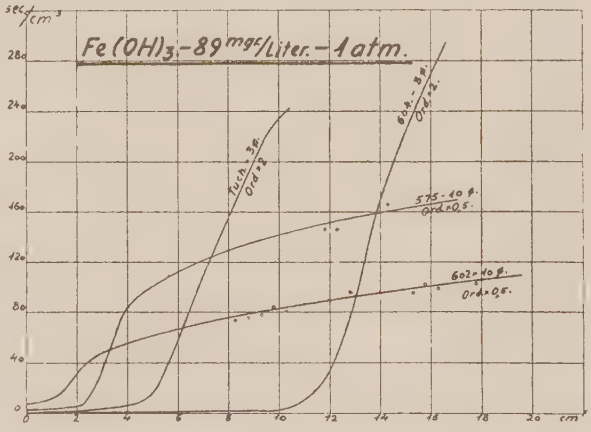


Fig. 30

0,25 sec aufgenommen worden. Die hypothetisch angenommene Kurvenform bei *A*, Kurve 9, ist damit bestätigt worden.

Eine eigentümliche Kurvenform, die durch einen Wendepunkt mit flacher Tangente gekennzeichnet ist, macht sich bei Hyflo, 1 Proz., 1 at bemerkbar (siehe Fig. 29). Dieselbe Erscheinung ist auch bei 12 C, Kurve 118 und 129, Fig. 24, bei den dichteren Unterlagen beobachtet worden. Man ist geneigt, auf einen von den Verunreinigungen des Wassers herrührenden, allmählich eintretenden „scouring-effect" zu schließen, vgl. S. 86 unten. Die Kurven für 604 und Filtertuch überdecken sich genau, was wenigstens den Einfluß von Versuchsfehlern ausschließt.

Die Kurven für $Fe(OH)_3$, Fig. 30, erinnern stark an diejenigen für Knochenkohlestaub. Die *Z*-Werte steigen zwar erst an, wenn das Filtrat klar geworden ist. Die *f'*-Werte für 575 und 602 in Tabelle V sind für die oberen flachen Kurvenäste berechnet. Die *f'*-Werte für 604 und Filtertuch deuten auf Kompression des Schlammes hin, diejenigen für 575 und 602 sind gegenüber den Werten bei 0,1 at auch etwas erhöht. Im Gegensatz zu dem Verhalten von Knochenkohle (und $CaCO_3$) müssen wir bei $Fe(OH)_3$ mit Kuchenbildung während des späteren Filtrationsverlaufes rechnen, so daß die Ähnlichkeit der Kurvenform auf keinen inneren Zusammenhang schließen läßt.

3. Einfluß von Konzentration und Viskosität.

Im theoretischen Teil dieser Arbeit ist schon der zu erwartende Einfluß dieser Faktoren besprochen worden. Die *f'*-Werte sollten demnach mit dem Feststoffgehalt proportional sein, insofern nicht auch der Zeitfaktor in Betracht kommt. [Über die Berücksichtigung des Wassergehalts im Schlammkuchen sei auf die Ausführungen von Ruth (55) hingewiesen.] Die Viskosität haben wir nach dem Hagen-Poiseuille-Gesetz behandelt, so daß die *f'*-Werte unabhängig von der Viskosität sein sollten. An sich fehlt es nicht an experimenteller Bestätigung für diese Annahmen. Wir können deshalb umgekehrt aus dem eventuellen Nichtzutreffen derartiger Fundamentalgesetze auf systematische Fehler in der Methodik schließen. Derartiges wurde aber nicht beobachtet, dagegen konnten wir — wie im vorigen Abschnitt gezeigt wurde — Versuchsergebnisse mit verschiedener Filterfläche durch Umrechnung zur Deckung bringen, wodurch eine vorzügliche Kontrolle erzielt wird.

Als Beispiele für solche Untersuchungen sei über Versuche mit $CaCO_3$, die mit der technischen Apparatur (Fig. 14) ausgeführt wurden, berichtet.

Es wurden Suspensionen mit 1 bis 16‰ $CaCO_3$ verwendet, als Suspensionsmittel teils Wasser, teils Saccharoselösung von 58,7 Bx. Die Viskosität der Saccharoselösung war bei der Versuchstemperatur 22°, mit Engler-Viskosimeter gemessen, 5,65° Engler, was 54,5 cP entspricht. Für Wasser wurde 0,95 cP angenommen. Als Filterunterlagen wurde Schleicher & Schüll 604 und 602 eh, weiterhin Filtertuch und keramische Filterscheiben (Porolith, Filterwerk Meißen) in verschiedenen Kornabstufungen benutzt. Die Porolithscheiben sind mit den Buchstaben *g* — *m* — *f* — *ff* — Ultra *D* in Reihenfolge abnehmender Porenweite bezeichnet. Bei den Versuchen, welche mit Filterdrucken von 0,36 bis 1,45 at ausgeführt wurden, zeigte sich, daß, wenn als Suspensionsmittel Brunnenwasser verwendet wurde, besonders die ganz dichten Filter, wie 602 eh und Ultra *D* nicht imstande waren, die $CaCO_3$-Partikeln zurückzuhalten. Es wurde deshalb, auch für die Saccharoselösungen, mit destilliertem Wasser gearbeitet. Aber auch dann gelang es nicht, mit den keramischen Filterscheiben ein klares Filtrat zu bekommen, so daß mit diesen nur Versuche mit destilliertem Wasser als Suspensionsmittel ausgeführt werden konnten. Für die Qualitäten *g* und *m* kam es erst bei höheren Konzentrationen zur Kuchenbildung, und der Trübblauf am Anfang dauerte ziemlich lange.

Die Hauptergebnisse der Versuche sind in Tabelle VI aufgeführt. Die *f'*-Werte sind auf Konzentration 1 umgerechnet. Es handelt sich nicht um dasselbe Präparat von $CaCO_3$, wie es in Tabelle III benutzt wurde, weshalb die Werte nicht übereinstimmen. Die *Z*-*V*-Kurven, die durch Rotamesser aufgenommen sind, lassen sich nicht immer bis Z_0 extrapolieren, teils wegen ihrer Konkavität, teils weil die ersten Filtrationsstadien nicht so gut wie bei der Gewichtsmethode erfaßt werden konnten.

Verwendet wurden Filterflächen von 21,5 bzw. 86,6 cm^2. Die erreichten Totalvolumina variierten zwischen 15 und 200 cm^3/cm^2; dadurch kamen auf den Quadratzentimeter Filterfläche bei wässerigen Suspensionen etwa 0,5 g, bei Saccharoselösung etwa 0,08 g $CaCO_3$. Der Wassergehalt des Filterkuchens ist in einigen Fällen in der Tabelle angegeben.

Aus der Tabelle geht hervor, daß *f'* weitgehend von der Konzentration und von der Viskosität unabhängig ist. Die etwas höheren Werte bei Saccharoselösungen, die für 602 und Ultra *D*

Tabelle VI.

$CaCO_3$ ‰	Unterlage	0,36 at f'	0,36 at f_0	0,72 at f'	0,72 at f_0	1,44 at f'	1,44 at f_0	Bemerkungen
16	604	—	—	34	—	—	—	
16	602	—	—	33	2,6	—	—	Wassergehalt 35,3 Proz.
16	g	25	—	—	—	—	—	Zum Durchlaufen neigend
8	m	30	—	—	—	—	—	
4	604	31	—	—	—	48	0,32	
4	604	30	0,38	35	—	44	0,30	
4	604	30	——→	36	——→	43	—	Druck sprungweise steigend
4	604	—[1])	←——	35	←——	40	—	Druck sprungweise abfallend
4	Tuch	—	—	35	—	50	—	
4	602	—	—	—	—	45	1,6	
4	602	—	—	—	—	44	—	
4	Ultra D	31	1,06	—	—	—	—	Wassergehalt 33,0 Proz.
4	ff	30	—	—	—	—	—	
4	f	32	—	—	—	—	—	
4	604	35	0,31	38	0,32	49	0,16	Saccharoselösung 58,7 Bx
4	Tuch	—	—	43	—	—	—	Saccharoselösung 58,7 Bx
4	602	—	—	—	—	61	1,52	Saccharoselösung 58,7 Bx
4	Ultra D	—	—	—	—	61	—	Saccharoselösung 58,7 Bx
2	602	—	—	33	—	—	—	
1	602	—	—	38	—	—	—	
1	604	—	—	40	—	—	—	Wassergehalt 32,8 Proz.

[1]) Meßbereich des Rotamessers unterschritten.

ausgesprochen sind, können durch nicht ganz zu vermeidende Unreinheiten verschuldet sein; dazu kommt, daß das untersuchte Kurvenstück hier besonders kurz ist. Bei 1‰ sind die Werte ebenfalls etwas zu hoch, was vielleicht auch von Verunreinigungen herrühren kann. Übrigens

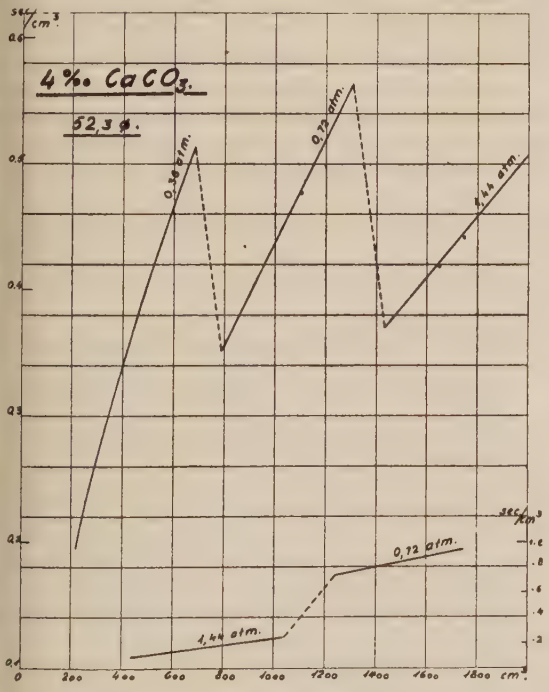


Fig. 31

würde ein Einfluß des Zeitfaktors in dieselbe Richtung gehen.

Die Form der Z-V-Kurven ist derjenigen in Fig. 23 für 0,1 at sehr ähnlich, nur ist die Konkavität weniger ausgesprochen, was durch den höheren Druck und das fehlende Anfangsstück erklärlich ist. Als Beispiel sind die in der Tabelle aufgeführten Versuche mit sprungweiser Druckänderung in Fig. 31 gezeichnet. Es scheint, daß die Kompression, deren Größe aus den verschiedenen f'-Werten hervorgeht, praktisch momentan einsetzt und daß die Richtung der Druckänderung gleichgültig ist. Leider war bei dem Versuch mit abnehmendem Druck die Filtriergeschwindigkeit bei 0,36 at so weit abgefallen, daß der Rotamesser versagte.

4. Schlußfolgerungen.

Als Hauptergebnis der in den Abschnitten 1—3 mitgeteilten Untersuchungsbeispiele ist Folgendes anzuführen: Während bezüglich des Einflusses von Konzentration und Viskosität meistens mit einer einfachen Proportionalität gerechnet werden kann, bestehen für die materielle Deutung der Größen f_0 und f' im allgemeinen große Schwierigkeiten, indem diese Faktoren sich anscheinend gegenseitig beeinflussen. Eine solche Deutung wäre vielleicht theoretisch möglich, wenn wir die Extrapolationsbestimmung von f_0 ideal, d. h. auf den tatsächlichen Widerstand der Unterlage zurückführen könnten und gleichzeitig die Möglichkeit hätten, die Bestimmung

von f' bis auf relativ sehr große Filtratvolumina auszudehnen. Die allgemeine Form der so gewonnenen idealen $f(v)$-v-Kurve würde demnach einen Wendepunkt aufweisen, dessen Tangente einen Ausdruck für den stärksten Widerstandszuwachs der Übergangsschicht zwischen Unterlage und Kuchen darstellen würde, vgl. Fig. 5. Daß die Widerstandsänderung eben in dieser Schicht auftritt, ist zwar theoretisch sichergestellt, geht aber aus den obigen Versuchen nicht hervor. Ein experimenteller Beweis ist aber leicht zu bekommen, wenn man die Filterfläche so abstuft, daß bei einer gewissen Kuchenstärke die Ablagerung auf kleinerem Durchmesser stattfindet. Bei an zusammendrückbaren, dem Sperry-Gesetz gehorchenden Schlämmen wird die $f(v)$-Kurve an dieser Stelle einen deutlichen Knick aufweisen. Umgekehrt aber liegt die Sache bei dem in Fig. 34 gezeigten Fall der Filtration einer Melasselösung mit Kieselgur, welcher durch Kurve 167 dargestellt wird, während 170 eine wässerige Suspension von gleicher Kieselgurkonzentration wiedergibt. Mit Erreichung der dem Punkt A entsprechenden Filtratmenge wird die Filterfläche von 0,28 auf 0,07 cm² vermindert. Während für die beiden Kurvenäste von 170 ein gleiches f' von 3,5 berechnet werden kann, würde für die Kurve 167, die übrigens einen ausgesprochenen „scouring-effect" aufweist, bei Zugrundelegung einer Filterflächengröße von 0,07 cm² nach Punkt A der f'-Wert plötzlich von 16 auf 1 abfallen. Wir müssen also in diesem Fall für den ganzen Verlauf der Filtration mit der ursprünglichen Filterfläche von 0,28 cm² rechnen.

Die Lage des Wendepunktes ist für die praktische Filtration von ausschlaggebender Bedeutung. Wir können aus obigen Versuchen schließen, daß dieser Punkt vom Widerstand der Unterlage abhängig sein wird, so daß seine Lage sich bei niedrigerem Unterlagewiderstand nach höheren Filtratmengen hin verschiebt. Wird der Widerstand zu klein gewählt, so wird meistens ein langdauernder Trüblauf die Folge sein, wie dies z. B. meistens bei der Dicksaftfiltration in der Zuckerindustrie der Fall ist. Wird der Anfangswiderstand zu groß, so wird der Wendepunkt zwar nach links verschoben, wobei aber gleichzeitig eine allgemeine Erhöhung der $f(v)$-v-Kurve stattfindet. Der größere Anfangswiderstand bringt außerdem — wegen später einsetzenden „scouring-effectes" (vgl. Fig. 29) — die Gefahr des Auftretens eines weiteren Wendepunktes mit flacher Tangente mit sich. Wenn der Filterdruck nicht entsprechend erhöht wird, besteht die Möglichkeit, daß das steil ansteigende Kurvenstück überhaupt nicht überschritten wird, was eine große Leistungsverminderung bedeutet. Dieses ist bei der Filtration von Schlammsaft aus der ersten Saturation sehr wohl möglich, wenn die Filtertücher verkrusten. Die hier vorgebrachten Gesichtspunkte bedürfen unter Berücksichtigung der Art und Form der Partikeln noch einer Korrektur. Diese Verhältnisse sind Gegenstand einer besonderen Untersuchung gewesen.

Abschließend sei darauf hingewiesen, daß die Versuche gezeigt haben, daß für eine allgemeine algebraische Formulierung des Zusammenhanges zwischen Zeit und Filtratvolumen wenig Möglichkeit besteht. Noch weniger Aussichten bietet die Lösung der Aufgabe, einen exakten Ausdruck für die Kompressionsverhältnisse bei der Filtration zu geben. Diese Sachlage ergibt sich eindeutig aus der gegenseitigen Beeinflussung von Widerstand im Kuchen und in der Filterunterlage.

5. Filtration von technischen Zuckerlösungen.

Die bisher erwähnten Versuche mit Kieselgur usw. sind größtenteils als reine Durchflußversuche aufzufassen, mit denen eine Messung des spezifischen Widerstandes des aus reiner Kieselgur bestehenden Filterkuchens bezweckt wurde. Wir haben gesehen, daß diese Bestimmung nur bei kleinem Widerstand der Unterlage zu wahrscheinlichen Werten führt. Eine entsprechende Bestimmung der Filtrationseigenschaften der technischen Zuckerlösungen für sich ist häufig wegen des geringen Feststoffgehaltes ausgeschlossen. Dagegen kann man in den meisten Fällen eine Zahl $f(n)$ angeben, welche besagt, um wieviel die Filtrierfähigkeit des betreffenden Filterhilfsmittels von der betreffenden Lösung herabgesetzt wird, wodurch wenigstens ein relatives Maß der Filtrationsfähigkeit der Lösung gegeben ist.

Diese Begriffsbestimmung läßt die Verwendung der in Kolloid-Z. **93**, 303 u. 309 (1940) besprochenen Größe G als Maß der Filtrierfähigkeit vorteilhaft erscheinen. Wir setzen deshalb $f(n) = G' : G''$, wo G' die Filtrierbarkeit der mit Gur in der Konzentration n versetzten technischen Zuckerlösung bedeutet und G'' die Filtrierfähigkeit angibt, die man erhalten würde, wenn unter sonst gleichen Umständen eine reine Zuckerlösung gleicher Viskosität filtriert wird. G'' braucht nicht für jede Gurkonzentration und Viskosität gesondert bestimmt zu werden, weil hier die Filtrierfähigkeit, wie früher gezeigt, diesen beiden Faktoren umgekehrt proportional ist.

Die Kurve für den Zusammenhang zwischen G'' und n bildet, weil $G'' \cdot n = \text{konst.}$, bei Saccharoselösungen gleicher Viskosität, wie in Fig. 32 gezeigt, eine Gerade, wenn logarithmische Koordinaten benutzt werden. Dieselbe Gesetzmäßigkeit besteht aber nicht für G', weshalb das Verhältnis $G' : G''$ eben als Funktion von n bezeichnet wird. $f(n)$ wird mit steigendem n von 0 bis 1 variieren können. Leider wird bei der Filtration von technischen Zuckerlösungen G' im allgemeinen nicht konstant gefunden, weshalb $f(n)$ auch von v abhängen wird. Die Größe $f(n)$ kann deshalb nur bei gleichem v für den Vergleich verschiedener Säfte benutzt werden und hat deshalb nur informatorische Bedeutung. Während somit die Lage der $f(n)$-n-Kurven über die Filtrierbarkeit des Saftes Auskunft gibt, wird andererseits durch Untersuchung der Form der G'-n-Kurve die optimale Gurkonzentration ermittelt werden können. Die Beziehung zwischen $f(n)$ und G' geht für ein bestimmtes Beispiel aus Fig. 32 hervor.

Zwei Zuckerlösungen von 35° Bx wurden mit der Apparatur Fig. 12 untersucht, indem verschiedene Filterhilfsmittel zugesetzt wurden. Die eine Zuckerlösung wurde aus affiniertem Rohzucker bereitet, während die andere durch Verdünnung eines schlechten Ablaufsirups hergestellt war. Die Menge des zugesetzten Filterhilfsmittels wurde von 0,05 bis 40‰ (auf das Volumen gerechnet) variiert. Für Zusatzmengen über 2‰ wurde stets mit reiner, klar filtrierter Zuckerlösung vom selben Brix verdünnt. Die zur Berechnung gelangende Filtratmenge wurde nämlich zu 1 Liter gewählt, was bei den hohen Zusätzen zu dicke Filterkuchen ergeben würde. Die G'-Werte werden dann durch Division mit dem Verdünnungsverhältnis umgerechnet. Besondere Versuche mit Saccharoselösungen hatten die Zulässigkeit dieser Umrechnung gezeigt, während bei Verwendung der entsprechenden, klar filtrierten, technischen Zuckerlösung ziemlich große Abweichungen gefunden wurden. Es sei daran erinnert, daß bei den Versuchen mit der obengenannten Apparatur die Filterunterlage durch Metallgewebe gebildet wird, und daß die Filterschicht erst durch wiederholtes Umgießen des Filtrats gebildet werden muß. Die Versuchstemperatur war 23°.

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle VIII aufgeführt. Die benutzte Berechnungsweise ist in Kolloid-Z. **93**, 309 (1940) angegeben worden. Die G-Werte sind also nur relativ.

Aus der Tabelle VIII ist ersichtlich, daß die G-Werte der technischen Lösungen ausgesprochene Maxima aufweisen, deren Größe weitgehend von der Art der Filterhilfsmittel abhängt. Diese Befunde wurden später durch Zerban (54) bestätigt. Weiter bemerkt man, daß die zur Erreichung dieses Maximums erforderliche Menge des Filterhilfsmittels außerordentlich verschieden ist und in keinem Zusammenhang mit der Durchlässigkeit des reinen Filterhilfsmittels steht. Dies erhellt besonders deutlich aus Tabelle VII, wo die Filterhilfsmittel in Reihenfolge abnehmender Durchlässigkeit angeordnet sind. Als Ausdruck der Durchlässigkeit wollen wir die Filtrierfähigkeit einer Saccharoselösung mit $n = 1‰$ benutzen.

Tabelle VII.

Substanz	rel. Durchläss. G''	aff. Rohzucker G'max.	‰	Ablaufsirup G'max.	‰
80 S	52	42	0,2	9,5	2,0
$CaCO_3$	26	24	0,5	1,5	6,5
12 C	13,4	19	0,2	3,2	2,0
Norit	10,1	3,5	1,0	0,35	5,0
Moler	6,9	—	—	0,23	10,0
40	3,0	3,6	0,2	0,25	2,0
Filtercel	1,7	2,6	0,2	—	—

Während die maximal erreichten G'-Werte mit der Durchlässigkeit einigermaßen parallel gehen, ist dies bei den entsprechenden Zusatzmengen durchaus nicht der Fall. Bezüglich der $f(n)$-Werte zeigt Tabelle VIII, daß diese mit wachsendem n zuerst steil ansteigen, um sich später dem Wert 1 asymptotisch zu nähern. Die Abhängigkeit von G und $f(n)$ ist für Kieselgur 12 C in Fig. 32 gezeigt. Es ist deutlich ersichtlich, daß bei Unterschreiten einer gewissen Zusatzmenge sowohl G' als $f(n)$ stark abfallen, was für die Leistung der Filter verhängnisvoll sein kann. Umgekehrt ist eine zu große Zusatzmenge ebenfalls zu vermeiden. Man wird im allgemeinen die Zusatzmenge ökonomisch am vorteilhaftesten derart wählen, daß das Optimum für G' nicht ganz erreicht wird. Erforderlich ist ja nur, daß G' im Verhältnis zur disponiblen Filterfläche nicht zu klein wird. Es muß auch damit gerechnet werden, daß die für die Erreichung einer bestimmten Filtratmenge erforderliche Zeit vom Quadrat der Filterfläche abhängt. Dies ist zum Beispiel leicht aus der Formel 30 ersichtlich, indem v durch V/A zu ersetzen ist, was für $C = 0$ eine rein quadratische Abhängigkeit ergibt. Dagegen besteht umgekehrte Proportionalität zwischen Θ und $G\left(=\frac{1}{F}\right)$, so daß Θ mitunter billiger durch Vergrößerung von A als durch Vergrößerung von G herabgesetzt werden kann.

Tabelle VIII.

	$n =$	0,05	0,10	0,20	0,25	0,50	0,75	1,00	1,50	2,00	2,25	4,00	5,00	6,50	10,00	20,00	40,00 ‰
80 S	Saccharose G''		520	260		104		52		26			10,4		5,2		
	aff. Rohzucker G'		6	42		36		21									
	aff. Rohzucker $f(n)$		0,01	0,16		0,35		0,40									
	Ablaufsirup G'					0		2,7		9,5			6,4		5,0		
	Ablaufsirup $f(n)$					0		0,05		0,36			0,61		0,96		
12 C	Saccharose G''	268	134	67		26,8	17,9	13,4	8,9	6,7			2,7		1,3	0,65	
	aff. Rohzucker G'	3	10,4	19,0		15,4		11,0									
	aff. Rohzucker $f(n)$	0,01	0,08	0,28		0,57		0,82									
	Ablaufsirup G'					0,1	1,2	2,6	3,15	3,2			2,0		1,0	0,54	
	Ablaufsirup $f(n)$					0	0,07	0,19	0,35	0,48			0,74		0,77	0,83	
40	Saccharose G''		30	15		6,0		3,0		1,5			0,6		0,3	0,15	
	aff. Rohzucker G'		2,4	3,6		2,8											
	aff. Rohzucker $f(n)$		0,08	0,24		0,47											
	Ablaufsirup G'							0,2		0,25			0,22		0,15	0,11	
	Ablaufsirup $f(n)$							0		0,17			0,37		0,50	0,74	
$CaCO_3$	Saccharose G''		262		105	52,5		26,2		13,8	10,4	6,5	5,2	4,05	2,6	1,3	0,65
	aff. Rohzucker G'		3,0		11,2	24		19,0		10,8	10,2		5,0		2,6		
	aff. Rohzucker $f(n)$		0,01		0,11	0,46		0,73		0,78	0,99		0,96		1,0		
	Ablaufsirup G'											0,15		1,45	1,40	0,84	0,47
	Ablaufsirup $f(n)$											0,02		0,36	0,54	0,65	0,72
Norit	Saccharose G''		101			20,2		10,1		5,0			1,7		0,85	0,42	
	aff. Rohzucker G'		2,2			3,1		3,5		2,2			1,26				
	aff. Rohzucker $f(n)$		0,02			0,15		0,35		0,44			0,74				
	Ablaufsirup G'									0			0,35		0,34	0,22	
	Ablaufsirup $f(n)$									0			0,20		0,40	0,53	
Filter-cel	Saccharose G''	34	17	8,5		3,4		1,7									
	aff. Rohzucker G'	0,6	1,7	2,6		2,3		1,5									
	aff. Rohzucker $f(n)$	0	0,1	0,3		0,68		0,88									
Moler	Saccharose G''									3,47		1,73			0,69	0,34	0,17
	Ablaufsirup G'											0			0,23	0,18	0,13
	Ablaufsirup $f(n)$											0			0,33	0,53	0,76
15	Saccharose G''			10,4				2,07									
	aff. Rohzucker G'			2,7													
	aff. Rohzucker $f(n)$			0,26													

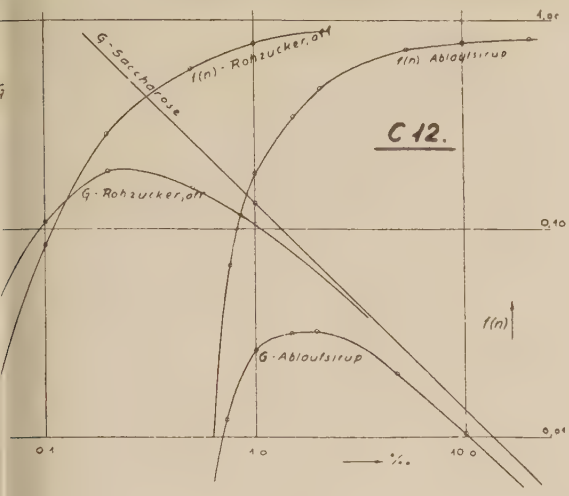


Fig. 32

Zu den vorstehenden Versuchen muß bemerkt werden, daß diese nur dazu geeignet sind, die Filtrationseigenschaften der Filterhilfsmittel untereinander zu vergleichen. Zur Bestimmung der für die praktische Filtration nötigen Zusatzmenge müssen die Versuchsbedingungen den Betriebsverhältnissen besser angepaßt werden. Derartige Versuche sind in Tabelle IX wiedergegeben. Hier wurde ein Dicksaft mit verschiedenen Mengen Hyflo sowohl bei 20° als bei 85° mit 1 at Filterdruck filtriert. Für die Versuche wurde der Trommelapparat (Fig. 19) verwendet. Die Viskosität des Dicksaftes war bei 20° 116 cP, bei 85° 7,0 cP, mit Höppler-Viskosimeter gemessen. Die Konzentration des Dicksaftes war 63,8° Bx. Die angegebenen Gurkonzentrationen sind auf Saftvolumina bezogen.

Tabelle IX. Dicksaft (Zuckerfabrik St.) mit Hyflo, Filterdruck 1 at.

Temperatur	$^0/_{00}$	Unterlage	F	$f(n)$	f_0	Form der f-Kurve
20°	7,5	604	1,6	0,97	0,034	linear
20°	3,75	604	1,9	0,41	0,12	linear
20°	0,75	604	0,70	0,23	0,067	linear
20°	0,375	604	0,43	0,17	0,068	linear
20°	0,225	604	1,2	0,039	0,12	konkav
20°	0,075	604	4,4	0,0035	0,12	konvex
20°	0	604	0—47	—	0,031	stark konvex
20°	0	Tuch	0,4—4,8	—	0,078	stark konvex
85°	3,75	604	0,071	0,67	0,23	linear
85°	0,225	604	0,018	0,16	0,21	etwas konkav
85°	0,075	604	0,016	0,058	0,19	etwas konvex
85°	0	604	0—2,0	—	0,08	stark konvex

Für die Berechnung von $f(n)$ ist der in Tabelle V angegebene Wert für Hyflo in Wasser bei 1 at und 1 Proz. Konzentration benutzt worden. Daß die hierbei vorgenommene Umrechnung von Viskosität 116 auf 1 cP unbedenklich ist, zeigt der Wert 0,97 für $f(n)$ bei 7,5 $^0/_{00}$.

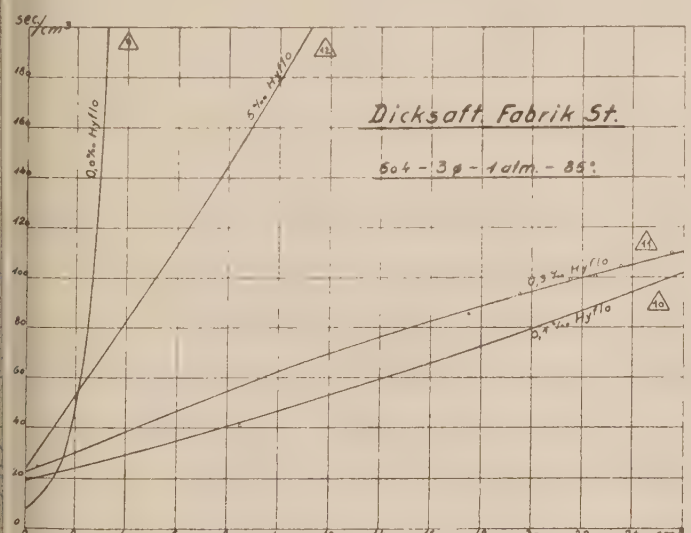


Fig. 33

In der Tabelle ist wiederum ein Optimalwert, der hier durch ein Minimum in F gekennzeichnet ist, für den Zusatz zu finden; allerdings liegt dieser Wert bei 85° viel niedriger als bei 20°, was eine Änderung im Dispersitätsgrad der Saftkolloide wahrscheinlich macht. Für die betreffenden Verhältnisse wäre somit eine Zugabe von nur 0,1 $^0/_{00}$ auf das Saftgewicht als hinreichend zu bezeichnen.

Weiterhin ist der steile Anstieg der $f(n)$-Werte mit zunehmendem Hyflozusatz deutlich ersichtlich. Diese Werte zeigen auch eine viel geringere Beeinflussung der Filtrierfähigkeit der Gur bei Erhöhung der Temperatur.

Die f_0-Werte zeigen ein etwas merkwürdiges Verhalten. Gegenüber dem Wert $f_0 = 0{,}18$ aus Tab. V sind viele der Werte in Tabelle IX viel zu klein, was auf eine größere Durchlässigkeit der Unterlage für den betreffenden Saft hindeutet. Daß die Abweichungen keine zufälligen sind, geht aus der guten Extrapolierbarkeit der Z-V-Kurven hervor.

Die Kurven für 85° sind in Fig. 33 gezeichnet. Interessant ist hierbei besonders die entgegengesetzte Krümmung der Kurven 10 und 11. Wenn wir uns die früher besprochene ideale Wendepunktskurve vorstellen, so würden die Kurven 9—10—11—12 je einen charakteristischen Teil einer solchen Kurve ausmachen, derart, daß der Wendepunkt zwischen den Kurven 10 und 11 gelegen ist. Natürlich entsprechen die Kurven vier verschiedenen Idealkurven, jedoch ist aus der Kurvenform mit großer Wahrscheinlichkeit zu schließen, daß ein Zusatz von 0,1 ‰ pro Saftgewicht nicht wesentlich unterschritten werden darf (Bx 63,8 entspricht einem spezifischen Gewicht von 1,31).

Bevor wir diese Studie über die Kieselgurfiltration abschließen, sind zwei sehr bedeutungsvolle Umstände zu besprechen, nämlich die Einflüsse der Unterlage und diejenigen des Koagulationszustandes des Filterhilfsmittels.

Einfluß der Filterunterlage. Schon bei den Wasserfiltrationsversuchen wurde die große Bedeutung des Widerstands der Unterlage ersichtlich. In den Fällen, wo das Suspensionsmedium kolloide Stoffe enthält, ist wegen des häufig eintretenden „scouring-effect" mit einem noch größeren Einfluß der Unterlage zu rechnen. Es ist deshalb anzunehmen, daß die Menge der notwendigen Zugabe von Filterhilfsmittel sehr von der Art der Unterlage abhängen wird. Die Korngrößen der industriell erzeugten Kieselgurpräparate für Filtrationszwecke werden heute nach den Anforderungen an die Klarheit des Filtrates abgestimmt, und zwar hat es sich gezeigt, daß hierfür meistens eine recht grobe Gur ausreicht, wodurch selbstverständlich eine Leistungserhöhung erzielt werden kann. Gleichzeitig wird dann mit einer Adsorptionswirkung gerechnet, so daß man annimmt, daß Teilchen, die ihrer Größe nach die Poren wohl passieren könnten, sich wegen Adsorption nicht in der Übergangsschicht zwischen Kuchen und Unterlage anreichern. Die Fragen der Korngröße und der Adsorption sind in einer besonderen Untersuchung behandelt worden[2]). Hier sei nur darauf hingewiesen, daß bei der obigen Anschauungsweise Anforderungen an die Gur gestellt werden, die vielleicht nicht oder doch nur bei Verwendung von sonst unnötig großen Zugaben an Filterhilfsmitteln erfüllt werden können. Es ist vor allem klar, daß im Hinblick auf eine rationelle Filtrationsarbeit die Existenz einer Übergangsschicht mit verringertem Durchmesser der Poren sehr hinderlich sein wird.

Auf Grund dieser Erkenntnis haben wir eben die Methodik der Bewertung von Filterhilfsmitteln (Kolloid-Z. **93**, 309) so gestaltet, daß die Bildung einer solchen Schicht verhindert wurde. Es fragt sich nun, ob nicht durch ähnliche Maßnahmen die technische Filtrationsarbeit sehr gefördert werden könnte. Um einen Eindruck von den hier vorhandenen Möglichkeiten zu erhalten, soll zuerst ein Laboratoriumsversuch herangezogen werden.

Eine 1proz. Lösung einer stark kolloidhaltigen Kolonialmelasse wurde mit einer Zugabe von 1 ‰ 12 C filtriert. Diese recht feine Kieselgursorte gestattet eine sehr scharfe Filtration, was in diesem Fall notwendig war. Als Unterlage wurde teils Filtertuch, teils Gewebe Nr. 300 aus Phosphorbronze gewählt. Der Filterdruck betrug 0,1 at. Als Filtriergerät wurde die Mikroapparatur (Fig. 19) benutzt mit einer Filterfläche von 0,28 cm². Im Versuch mit Filtertuch wurden in 80 Min. 4 cm³ erreicht, während bei Metallgaze die Filtratmenge 18 cm³ in 33 Min. erhalten wurde. Der extrapolierte Anfangswiderstand betrug für Filtertuch 5,6 (normal 0,7) für Metallgaze 0, die F-Werte für Filtertuch lagen zwischen 45 und 110, für Metallgaze zwischen 0,56 und 6,4; vgl. Fig. 34, oben links, wo sowohl die Z-V-, als auch die entsprechenden Z-Θ-Kurven eingezeichnet sind. Zur Bestimmung der Trübung wurde ein neuer Versuch angestellt, bei welchem für Filtertuch nur ganz wenig, für Metallgaze etwa 1 cm³ verworfen werden mußte. Die relativen Trübungswerte wurden mit einem Pulfrich-Nephelometer gemessen und betrugen für:

Unfiltrierte Ausgangslösung ohne Kieselgur	16,8
Über Filtertuch mit 12 C filtriert	1,9
Über Metallgaze Nr. 300 mit 12 C filtriert	2,0

In diesem Fall wurde also eine erstaunliche Leistungserhöhung bei annähernd gleichem Klä-

[2]) Aus den Ergebnissen dieser Untersuchung geht hervor, daß von einer eigentlichen Adsorption bei Kieselgur nicht die Rede sein kann. Der Klär-effekt kommt vielmehr dadurch zustande, daß die Verunreinigungen durch Adhäsion ins Kucheninnere aufgenommen werden. Der Begriff Adhäsion ist hier gewählt, weil die Erscheinung vom strukturellen Aufbau des Filterkuchens und nicht von den Gleichgewichtsverhältnissen zwischen Filterhilfsmittel und Trübstoffen in der zu filtrierenden Suspension abhängig ist.

rungseffekt durch Verwendung von Metallgaze an Stelle von neuem Filtertuch erreicht.

Diese Befunde haben sich im Großbetrieb durch Versuche mit einem Filter, System Seitz, Kreuznach, bestätigen lassen. Das Filter war eine Art Taschenfilter mit 20 m² Filterfläche. Statt Filtertuch wird hier ein Monelmetall-Gewebe Nr. 80 benutzt, welches bei normaler Verwendung mit einer Anschwemmschicht von asbesthaltiger Rohzellulose, dem sogenannten Theorit, überzogen wird. Wegen genauerer Beschreibung des Arbeitsganges muß auf die Literatur, z. B. S. Thieler (53) verwiesen werden.

Filtriert wurde gelöster, affinierter Rohzucker. Die Lösung hatte Bx 65, Temperatur 75°. Der Filterdruck war 0,5 at. Anfangs wurde ohne Zugabe von Kieselgur filtriert. Die Leistung betrug in 11 Stunden 14 m³, in 21 Stunden 16 m³, die *F*-Werte stiegen von 14 auf 125 an. Später wurde die Kieselgur nach dem Einmaischverfahren zugesetzt, was aber keine wesentliche Leistungssteigerung zur Folge hatte. Eine solche Steigerung trat erst ein, wenn das Anschwemmen von Theorit unterlassen wurde.

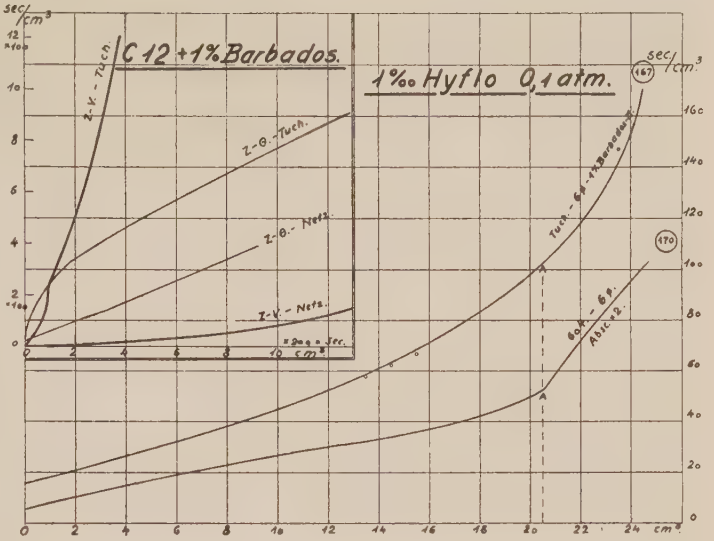


Fig. 34

Bisher war eine Anschwemmenge von 4 kg Theorit Nr. 2 verwendet worden. Statt dessen wurde nunmehr zur Bildung der Anschwemmschicht 1,5 kg der groben Kieselgur 80 S benutzt, während dem Saft dauernd 0,15 ‰ der Gur 12 C zugesetzt wurde. Die Filtrationsleistung betrug jetzt in 4,5 Stunden 58 m³, in 25 Stunden 120 m³ bei sehr gutem Klärungseffekt. Der *F*-Wert betrug etwa 0,5.

Tatsächlich ist für diesen Zweck eine Maschenweite, entsprechend Nr. 80, etwas zu grob, was eine allzu lange dauernde Zurückfiltration zur Folge hatte. Die Beziehung zwischen Korngröße und dem für das Eintreten von Brückenbildung höchstzulässigen Porendurchmesser in der Unterlage ist von Hixson, Work und Odell (28) studiert worden, allerdings nur für größere Konzentrationen und ohne Berücksichtigung der Durchflußgeschwindigkeit. Die Verfasser haben ihre Versuche durch die Beziehung: $C = 190 \cdot P^{0,25}$ ausdrücken können, wo C der Porendurchmesser und *P* die mittlere Korngröße in μ sind. Für Kieselgur 80 S mit einer mittleren Korngröße von etwa 10 μ errechnet sich demnach eine Porengröße von 0,35 mm. Die Maschenweite des im Seitz-Filter benutzten Drahtgewebes war 0,165 mm. Da der Ausdruck der Autoren nur für gesiebte Fraktionen und bei einem Feststoffgehalt von über 20 Proz. gültig ist, ist eine Übereinstimmung auch nicht zu erwarten. Die Maschenweite braucht aber nur etwas vermindert zu werden, um ein völlig bequemes Arbeiten zu ermöglichen.

Einfluß von Koagulation auf die Filtrierfähigkeit. Es bestehen zwei Möglichkeiten für die Erklärung eines günstigen Einflusses der Koagulation. Erstens kann man sich denken, daß durch die Koagulation eine Vergrößerung der durchschnittlichen Porendurchmesser im Filterkuchen zustande kommt. Dies kann entweder dadurch herbeigeführt werden, daß der aktive Porendurchmesser durch Verkleinerung der Hydratationshüllen beeinflußt wird oder dadurch, daß durch Strukturänderung größere Poren gebildet werden. Die durch Koagulation hervorgerufene Strukturänderung ist aber wahrscheinlich nur bei ganz kleinen Filterdrucken stabil. Eine weitere Möglichkeit der Filtrationsverbesserung ist in dem Umstand zu erblicken, daß durch die Koagulationskräfte die Wahrscheinlichkeit eines Vordringens der ganz kleinen Partikeln zur Filterunterlage vermindert wird, so daß mit anderen Worten ein sonst auftretender „scouring-effect" mehr oder minder in Fortfall kommt. Hierbei ist besonders an die Koagulation des Filterhilfsmittels gedacht worden. Eine weitere Frage ist, welcher Einfluß auf die Adsorption kolloider Saftpartikeln sich dabei ergeben wird.

Eine nähere Beantwortung obiger Fragen ist hier ausgeschlossen; es sei deshalb nur an einigen

Beispielen gezeigt, welche Folgerungen aus obigen Betrachtungen für die Anwendung von Filterhilfsmitteln gezogen werden können.

Eine Koagulation der Filterhilfsmittel kann im allgemeinen durch Änderung der Wasserstoffionenkonzentration hervorgerufen werden. Zum Beispiel tritt bei Kieselgur Nr. 40 für $p_H = 3$ eine deutliche Koagulation ein. Die hierbei sich gegen $p_H = 7$ ergebenden Verschiedenheiten in den Filtrationsgrößen sind aus Tabelle X ersichtlich. Umgekehrt ist durch Zusatz von etwas Natriumpyrophosphat zu einer Suspension von $CaCO_3$ in dest. Wasser eine Peptisation herbeizuführen. Durch Filtrationsversuche mit einer solchen Suspension sind Werte erhalten worden, welche in derselben Tabelle als Gegenbeispiele aufgeführt worden sind.

Die Tabelle zeigt für Nr. 40 eine deutliche Filtrationsverbesserung für $p_H = 3$, und zwar ganz besonders bei den dichteren Filtern 575

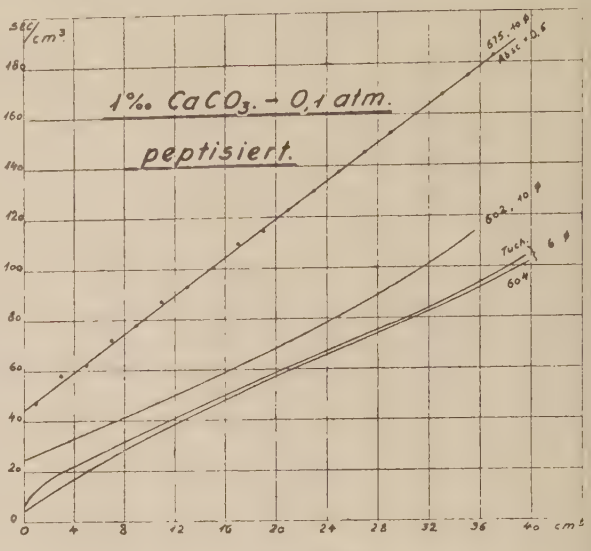


Fig. 35

Tabelle X. Filterdruck 0,1 at, Konzentration 1‰, Temperatur 20° C.

Filterhilfsmittel	$f' \cdot 1000$				f_0			
	604	Tuch	575	602	604	Tuch	575	602
Nr. 40, $p_H = 7$	46 —	46 —	600 ∪	250 ∪	0,25	0,62	3,5	3,0
Nr. 40, $p_H = 3$	22 ∩	18 ∩	15 ∩	17 ∩	0,25	0,62	1,9	1,9
$CaCO_3$ in dest. Wasser .	11 ∩	10 ∩	16 ∩	11 ∩	0,13	0,32	1,8	1,1
$CaCO_3$ peptisiert	18 —	18 —	450 —	152 ∪	0,14	0,17	4,6	1,5

und 602, deren extrapolierte Widerstandswerte noch einen beträchtlichen Rückgang aufweisen.

In bezug auf die Form der Z-V-Kurven besteht eine auffallende Verschiedenheit, indem bei 604 und Tuch für $p_H = 7$ lineare, bei 575 und 602 schwach konvexe Kurven gefunden wurden. Dagegen waren bei $p_H = 3$ alle Kurven konkav und hatten mit denjenigen des unpeptisierten $CaCO_3$ auffallende Ähnlichkeit, vgl. Fig. 23. Auf Grund der oben gemachten Annahme vom Fortfall des „scouring-effect" ist dieses Verhalten durchaus verständlich. Durch die Peptisation von $CaCO_3$ sind umgekehrt Filtrationseigenschaften geschaffen, welche an diejenigen der unkoagulierten Kieselgur stark erinnern. Die Kurven für peptis. $CaCO_3$ sind in Fig. 35 gezeichnet. An anderer Stelle ist über einen eigentümlichen Zusammenhang mit dem Sedimentationsvolumen berichtet worden.

Für die Zuckerindustrie ist die Säurekoagulation von Kieselgur ohne Bedeutung, weil ein p_H-Wert von etwa 7 nicht gern unterschritten werden darf. In dieser Industrie werden in neuerer Zeit häufig Kieselgursorten benutzt, bei denen durch schwaches Sintern mit geeigneten Zusätzen eine der Koagulation ähnliche Wirkung erreicht werden soll. Der Säurecharakter der Kieselgur wird hierbei beibehalten, was aber wegen der durchweg negativen Ladung der Kolloide in den technischen Zuckerlösungen im Sinne der Adsorption nicht vorteilhaft ist.

Es ist deshalb vom Verfasser versucht worden, eine Besserung der Filtrationseigenschaften nativer Kieselgur durch Koagulation unter gleichzeitiger Umladung herbeizuführen. Eine solche Umladung ist nach Baly (62) durch Adsorption von $Al(OH)_3$ erreichbar, indem hierdurch eine Änderung des elektrokinetischen Potentials von etwa —50 mV bis auf einen Maximalwert von +75 mV eintreten kann. Versuche dieser Art sind mit der dänischen Kieselgur Dx1 ausgeführt worden, wobei einige vergleichende Versuche auch mit Hyflo angestellt wurden.

Die Adsorption von $Al(OH)_3$ geschah in der Weise, daß eine 5proz. wässerige Suspension der Gur mit soviel $AlCl_3$-Lösung versetzt wurde, wie zur Erreichung des Maximalpotentials nach Baly notwendig war (etwa 4 Proz. $AlCl_3$, 6 H_2O auf Gur gerechnet). Darauf wurde eine schwache NH_3-Lösung bis zur Erreichung eines p_H-Wertes

von 8,0 zugesetzt, indem für die Einstellung eine Glaselektrode verwendet wurde. Die zu filtrierende Lösung wurde ebenfalls auf $p_H = 8{,}0$ eingestellt. Filtriert wurde teils reines Wasser, teils eine 1‰-Lösung von Kolonialmelasse, sowie Dicksaft von 60,3 Bx (nach dem Gurzusatz). Die Viskosität des Dicksaftes betrug, im Höppler-Viskosimeter bei 85° gemessen, 60,7 cP. Die Filtrationstemperatur betrug bei den wässerigen Suspensionen 20°, während der Dicksaft bei 85° filtriert wurde, wobei allerdings mit einem Absinken des bei 20° gemessenen p_H-Wertes zu rechnen ist. Melasselösung und Wasser wurden bei 0,1 at filtriert, der Dicksaft bei 1,0 at. Benutzt wurde der Trommelapparat (Fig. 19) unter Verwendung der Gewichtsmethode.

Bei einigen Versuchen wurden die relativen Extinktionswerte bei der Quecksilberlinie 436 $\mu\mu$ gemessen, wobei von der Trübung der Filtrate abgesehen werden konnte. Im allgemeinen erhält man bei Kieselgurfiltration keine meßbare Entfärbung. Bei der Filtration der Melasselösung mit Kieselgur, welche eine Adsorptionsschicht aus $Al(OH)_3$ trägt, konnte dagegen eine deutliche Entfärbung gegenüber derjenigen mit unpräparierter Kieselgur erreicht werden. Bei Dicksaft dagegen konnte eine Entfärbung nicht festgestellt werden. Dieses Verhalten ist leicht verständlich, weil bei der Melasselösung gleiche Gewichtsmengen unverdünnte Melasse und Gur benutzt wurden, während die zur Filtration von Dicksaft angewandten Gurmengen nur Bruchteile von ‰ betrugen und dazu noch mit Farbstoffbildung während der heißen Filtration gerechnet werden muß.

Die nach der Filtration gemessenen Extinktionen waren für:

Dx 1, ohne Präparation mit $AlCl_3$	0,61
Dx 1, mit Präparation mit $AlCl_3$	0,50
Hyflo, ohne Präparation mit $AlCl_3$	0,59
Hyflo, mit Präparation mit $AlCl_3$	0,54

Bei Dx 1 wurde somit eine Entfärbung von 20 Proz., bei Hyflo eine solche von 9 Proz. erreicht, wenn die unbekannte Entfärbung durch die unpräparierte Gur gleich Null gesetzt wird. Diese Zahlen sind deshalb interessant, weil aus ihnen ein adsorptiver Einfluß nach der Umladung hervorgeht.

Die Filtrierversuche sind in der Tabelle XI zusammengestellt. Ferner ist die Koagulations-

Tabelle XI. Wasser: 0,1 at; 20°. Dicksaft: 1,0 at; 85°.

Zusatz	$f' \cdot 1000$ 604	602	575	f_0 604	602	575	Suspensionsmittel
Hyflo, 1‰	2,0 —	76 —	80 —	0,06	1,7	1,3	Wasser
Dx 1, 1‰	90 —	400 ~	850 ~	0,26	5,0	5,0	Wasser
Dx 1 + $AlCl_3$	21 ∩		21,5 ∩	0,16		1,3	Wasser
Dx 1, 1‰	720 ∪	11400 ∪		0,78	4,7		Wasser + 1‰ Melasse
Dx 1 + $AlCl_3$	136 ∩	1700 ∪		0,37	1,6		Wasser + 1‰ Melasse
Hyflo, 1‰		650 ∪			1,5		Wasser + 1‰ Melasse
Hyflo + $AlCl_3$		620 ∩			2,1		Wasser + 1‰ Melasse
Keiner	10 —			unbest.			Dicksaft
Dx 1, 0,02‰	260 ∪			unbest.			Dicksaft
Dx 1 + $AlCl_3$	2,5 ∩			unbest.			Dicksaft
Hyflo, 0,02‰	1,2 ~!			unbest.			Dicksaft
Hyflo	0,036 ∩ } für 1 at mit 0,02‰ berechnet						Wasser
Dx 1	1,5 ∩ }						

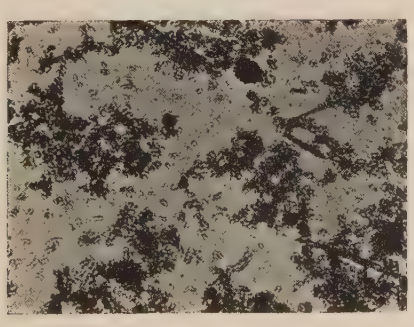


Fig. 36. Dx 1, koaguliert.

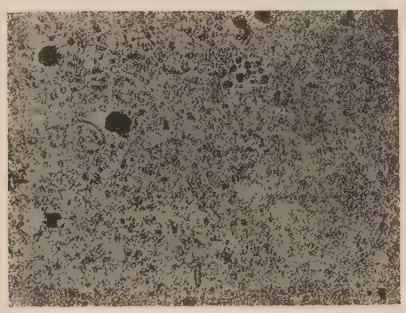


Fig. 37. Dx 1, nicht koaguliert.

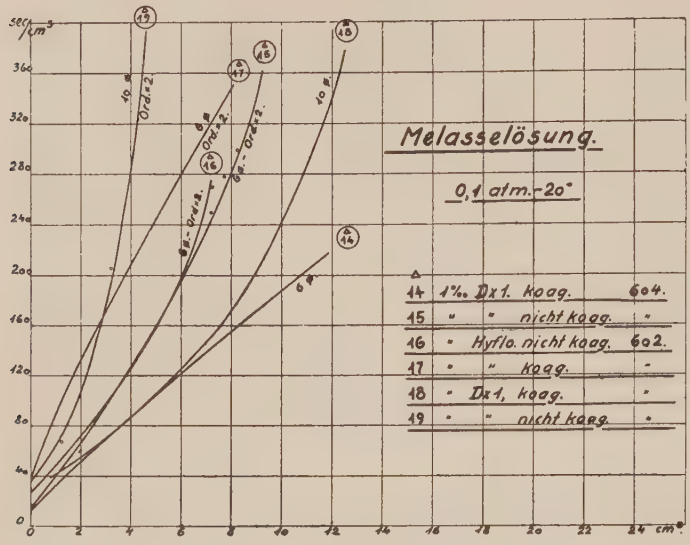


Fig. 38

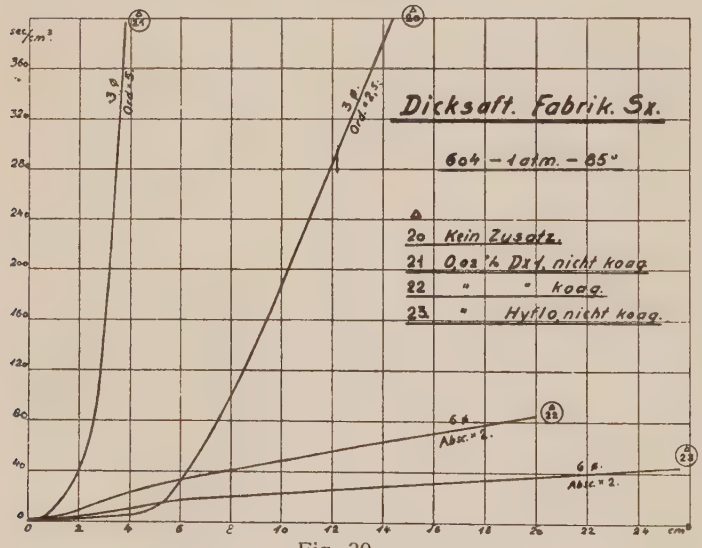


Fig. 39

wirkung aus den Mikroaufnahmen Fig. 36 und 37 ersichtlich.

Die Ergebnisse sollen in Verbindung mit den sehr aufschlußreichen Kurvenformen, die für Melasselösung und Dicksaft in den Fig. 38 und 39 dargestellt sind, diskutiert werden.

Wasser. Der Einfluß der Präparation von Dx1 auf f' ist sehr groß, besonders für 575, wo sogar der Wert für Hyflo weit unterschritten wird. Sehr bemerkenswert ist, daß die f'-Werte für 604 und 575 jetzt übereinstimmen und die Z-V-Kurven konkav geworden sind. Die Anfangswiderstände sind, besonders bei 575, wesentlich herabgesetzt.

Melasselösung. Hier sind Vergleichsversuche mit Hyflo ausgeführt worden, aber nur bei 602, weil mit 604 kein klares Filtrat erhalten werden konnte. Die Versuche mit unbehandelter Gur zeigen sehr starkes „scouring", also starke Konvexität der Kurven. Der Effekt ist durch die Präparation bei Hyflo, 602 und Dx1, 604 gänzlich, bei Dx1, 602 zum großen Teil behoben. Die Kurven mußten in sehr verschiedenem Maßstab gezeichnet werden und sind daher nur qualitativ vergleichbar. Die f'- und f_0-Werte sind für Dx1 ebenso wie in den Versuchen mit Wasser stark herabgesetzt, bei Hyflo kommt der Einfluß der Präparation mehr in der Kurvenform zum Ausdruck, vielleicht wegen des etwas unnormalen f_0-Wertes.

Dicksaft (aus Zuckerfabrik Sx). Dieser Saft unterscheidet sich von dem früher besprochenen Dicksaft (siehe Fig. 33) dadurch, daß seine Filtrationskurve für 604 ohne Gurzusatz nach relativ kurzer Zeit völlig linear verläuft, er muß als besonders leicht filtrierbar bezeichnet werden. Allerdings ist der Dispersitätsgrad seiner Verunreinigungen so groß, daß mit Filtertuch allein kein klares Filtrat erreicht werden kann.

Der auf Seite 93 besprochene schädliche Einfluß der zu knappen Bemessung des Kieselgursatzes kommt bei Dx1, unbehandelt, außerordentlich klar zur Geltung, indem als Ergebnis eines Zusatzes von 0,02 ‰ eine 26malige Verschlechterung, verbunden mit starkem „scouring" gefunden wurde. Hingegen wurde durch Zusatz der gleichen Menge vorbehandelter Gur eine 4malige Filtrationsverbesserung erreicht, wobei weiterhin die Kurvenform konkav wurde, was natürlich für die Erreichung größerer Filtratmengen in einer Charge sehr wichtig ist.

Beim Vergleichsversuch mit derselben Menge von unbehandeltem Hyflo wurde zwar ein etwas besserer Filtrationseffekt erzielt, die Kurve ging aber nach Verlauf von 20 Min. nach oben (nicht in der Figur gezeigt).

Der Anfangswiderstand konnte in keinem der Fälle durch Extrapolation ermittelt werden und

war besonders klein — ein Verhalten, das auch bei dem Dicksaft aus der Fabrik St. gefunden worden war (vgl. Seite 95). Eine solche Erniedrigung der Anfangsdurchlässigkeit ist natürlich, wenn kein Filterhilfsmittel benutzt wird, für die zu erzielende Klärwirkung sehr nachteilig.

Im Licht der vorliegenden Untersuchungen über die Widerstands- und Koagulationsverhältnisse muß der heutige Stand der Technik auf dem Gebiet der Klärfiltration in der Zuckerindustrie als recht mangelhaft bezeichnet werden, und es müssen demnach große Möglichkeiten für eine Rationalisierung bestehen. Die Untersuchungen bedürfen indessen, besonders in bezug auf kataphoretische Verhältnisse, noch einer Ergänzung.

Die Versuche haben weiterhin gezeigt, daß die Wahl der richtigen Zusatzmengen und geeigneter, den Unterlageverhältnissen besonders angepaßter Filterdrucke ein sehr wichtiges Problem darstellt, zu dessen Lösung eine hochentwickelte Laboratoriumstechnik unerläßlich ist. Die schon am Beginn dieser Arbeit hervorgehobene Notwendigkeit einer individuellen Fassung der Filtrationsprobleme ist dabei weiter bestätigt worden.

Zusammenfassung.

1. Die Begriffe Widerstand und Widerstandsänderung werden genau definiert und die zu benutzenden Einheiten und Dimensionen festgesetzt. Die Definitionen setzen die Gültigkeit des Hagen-Poiseuille-Gesetzes voraus, wodurch Abweichungen von diesem in den konstatierten Widerstandsänderungen implizit erscheinen. Für die Bestimmung der differentiellen Widerstandsänderung wird eine allgemeine Fehlerberechnung durchgeführt, wobei allerdings ein bestimmter Verlauf der Widerstandskurve vorausgesetzt werden muß. Aus dieser Fehlerberechnung ergibt sich die Notwendigkeit der Schaffung einer verfeinerten Methodik.

2. Die in Frage kommenden Methoden werden diskutiert, und es wird über verschiedene neuerfundene Apparattypen berichtet. Es ist hierbei sowohl auf die Durchführung mehr theoretischer Untersuchungen als auf die Anforderungen einer technischen Betriebskontrolle Rücksicht genommen worden. Für die Wahl eines bestimmten Apparattyps ist die besondere Art des zu behandelnden Filtrationsproblems entscheidend. In sehr vielen Fällen wird die Verwendung von Mikromethoden große Vorteile bieten.

3. Verschiedene grundlegende Fragen der Filtrationstechnik werden mit Hilfe der entwickelten Methodik studiert. Die wichtigsten Ergebnisse hierbei sind folgende:

a) Bezüglich des Einflusses von Filterfläche, Konzentration und Viskosität konnten die theoretisch zu erwartenden Zusammenhänge bestätigt bzw. an deren Hand die Methodik auf ihre Genauigkeit überprüft werden.

b) Versuche über einen spezifischen Einfluß von Oberflächenspannung und Elektrolytzusatz zeigten, daß ein solcher nicht besteht, wogegen die Existenz des sogenannten Filtereffektes bestätigt und derselbe auf Verunreinigungen zurückgeführt werden konnte.

c) Es konnte ganz allgemein gezeigt werden, daß die Widerstandszunahme pro filtrierte Volumeneinheit durch eine gegenseitige Beeinflussung von Beschaffenheit der Filterunterlage und Art der Suspension bestimmt wird. Es hat deshalb theoretisch keinen Sinn, über spezifische Widerstände im Kuchen und in der Unterlage getrennt zu sprechen.

d) Praktisch kann jedoch bei ganz kleinem Widerstand in der Unterlage trotzdem in vielen Fällen aus der Filtrationskurve ein für die suspendierte Substanz charakteristischer Widerstandswert ermittelt werden.

e) Durch Versuche mit verschiedener Kuchendicke, welche für weitere Bereiche allerdings nur bei verschiedenen Filterdrucken durchgeführt werden können, ist wahrscheinlich gemacht, daß die Grundform der Widerstand-Volumen-Kurve einen Wendepunkt aufweist, dessen Tangente einem besonders starken Widerstandszuwachs entspricht. Die praktisch ermittelten Filtrationskurven umfassen im allgemeinen verschiedene Teilstücke dieser Idealkurve. Aus deren relativer Lage ergeben sich für die Filtrationspraxis wichtige Schlußfolgerungen.

4. Verschiedene Probleme der Zuckerindustrie werden auf Grund der auf diese Weise gewonnenen Kenntnis des Mechanismus der Kuchenbildung behandelt:

a) Verschiedene Filterhilfsmittel werden mit Bezug auf die Dicksaftfiltration untersucht und die optimalen Zusätze für Sonderfälle bestimmt. Hierbei zeigte sich eine zu knappe Bemessung des Zusatzes für die Leistungsfähigkeit der Filter als sehr gefährlich.

b) Die außerordentlich große Bedeutung der Widerstandsverhältnisse der Unterlage bei der

Dicksaftfiltration wird nachgewiesen. Ein besonderes Anschwemmverfahren wird entwickelt, durch welches eine große Leistungsverbesserung ermöglicht wird. Gleichzeitig kann eine bedeutende Ersparnis an Filterhilfsmittel ohne Beeinträchtigung des Kläreffektes erreicht werden.

c) Der Einfluß des Koagulationszustandes der Filterhilfsmittel auf die Filtrierfähigkeit wird untersucht und als sehr bedeutend gefunden. Besonders wurden die Koagulationsverhältnisse bei Kieselgur studiert, wobei gezeigt werden konnte, daß Kieselguren dänischen Ursprungs durch eine besondere Adsorptionsmethode für die Dicksaftfiltration brauchbar gemacht werden können, was sonst nicht ohne eine kostspielige Veredlung möglich wäre.

Wissenschaftliche und technische Sammelreferate

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.

Theoretische Grundlagen der Filtration unter besonderer Berücksichtigung der Aerosolfiltration.

Von H. Witzmann (Berlin-Dahlem).

(Eingegangen am 23. Januar 1941.)

Unter Filtration versteht man die Trennung eines zumeist zweiphasigen Stoffsystems verschiedenen Aggregatzustandes. Hierbei soll das Filter die Abscheidung der dispersen Phase bewirken und dem Dispersionsmittel den Durchtritt gestatten. Als Stoffsysteme kommen sowohl Suspensionen in Flüssigkeiten als auch Schwebstoffe in Gasen (Staube, Rauche oder Nebel) in Frage.

Obwohl die Filtration eine der wichtigsten Arbeitsmethoden der chemischen Industrie darstellt, werden ihre physikalischen Grundlagen noch keineswegs hinreichend beherrscht. Im Gegensatz zu anderen großtechnischen Aufgaben, wie der Wärmeübertragung, stützt sich die Praxis der Filtration fast ausschließlich auf betriebstechnische und -wirtschaftliche Erfahrungen, wobei oft nur die apparativ vollkommenste Lösung des Problems angestrebt wird. Eine fruchtbringende Zusammenarbeit zwischen Theoretiker und Filterfachmann der Praxis blieb somit lange Zeit nahezu erfolglos.

Gegenstand vorliegender Arbeit ist, die bisherigen theoretischen Ergebnisse kurz zusammenzufassen und kritisch zu sichten sowie die Elementarvorgänge der Filtration unter besonders übersichtlichen Versuchsbedingungen zu untersuchen. Hierbei waren insbesondere von der Aerosolfiltration an Trockenfiltern bekannter Porosität aufschlußreiche Ergebnisse zu erwarten.

In physikalischer Hinsicht ist die Filtration als Problem der Strömung von Flüssigkeiten oder Gasen durch poröse Filtermittel zu behandeln. Die ersten Ansätze, Filtrationsvorgänge gesetzmäßig zu erfassen, sind aus den Bedürfnissen der Wasserreinigungs- und Entwässerungstechnik entstanden; sie beziehen sich daher auf den Durchfluß äußerst verdünnter wässeriger Suspensionen durch lose Schüttungen. Hierbei war die Frage nach Art der Strömung sowie der Abhängigkeit der Strömungsgeschwindigkeit vom angewandten Druckgefälle und dem jeweils vorhandenen Hohlraumvolumen von maßgebender Bedeutung.

Im Gebiet laminarer Strömung wird der Flüssigkeitsdurchlauf an kreisrunden Kapillaren von gleichbleibendem Querschnitt durch das Gesetz von Hagen-Poiseuille

$$Q = \frac{r^2 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot p}{8 \cdot l \cdot \eta} \qquad (I)$$

bestimmt, wo r der Halbmesser der Kapillare und l ihre Länge in cm, Q die in der Zeiteinheit durchströmende Flüssigkeitsmenge in ccm, p der Druckunterschied beiderseits der Kapillare in cm H_2O und η die Zähigkeitskonstante des durchströmenden Mediums ist.

Aus (I) ergibt sich bei bekannter Kapillarlänge und Zähigkeit im allgemeinen eine lineare Abhängigkeit zwischen durchströmender Flüssigkeitsmenge und Druckgefälle. Das an Einzelkapillaren aufgefundene Gesetz hat man unter bestimmten Voraussetzungen auf Kornschüttungen und zusammenhängende Porensysteme übertragen.

So hat Darcy[1]) das Hagen-Poiseuille'sche Gesetz auf die Wasserströmung durch körnige Schichten angewandt und Proportionalität zwischen Durchflußgeschwindigkeit w und Druckgefälle I gefunden. Nach Darcy ist daher:

$$w = k \cdot I, \qquad (II)$$

worin k einen Ausdruck für die Durchlässigkeit des Filters darstellt, während sein reziproker Wert als Filterwiderstand bezeichnet wird.

Es zeigt sich nun, daß die Gültigkeit des Darcyschen Gesetzes an Sandfiltern auf verhältnismäßig geringe Druckänderungen beschränkt bleibt. Seine Grenzen werden vor allem von den jeweils vorliegenden Korngrößen und damit vom Hohlraumvolumen bestimmt. Seelheim[2]) hat daher versucht, die Abhängigkeit von Korngröße und Schüttung in eine allgemeine Filtergleichung einzubeziehen. Danach ist

$$w = k \cdot d_m^2 \cdot I, \qquad (III)$$

wo d_m die mittlere Korngröße darstellt. Spätere

[1]) Darcy, Les fontaines de la ville de Dijon (1856), 590ff., wiedergegeben in Civilingenieur **1865**, 187ff.

[2]) F. Seelheim, Z. analyt. Chem. **19**, 387 (1880).

Forscher[3]) haben auch das Porenvolumen formelmäßig berücksichtigt.

Nach Kröber[4]) soll für die Abhängigkeit zwischen Durchfluß und Gefälle die empirisch gefundene Beziehung gelten:

$$w = 1{,}728\, d_m \left(\frac{I}{900}\right)^{\frac{8+d_m}{8+2\,d_m}} \qquad \text{(IIIa)}$$

wo d_m dem mittleren Korndurchmesser von Sanden im Bereich von 0,5—3,8 mm gleichkommt.

Außerdem rühren die gefundenen Abweichungen vielfach von Einflüssen her, welchen das Filtersystem während des Flüssigkeitsdurchlaufes unterliegt. Wie aus Angaben von Simon und Neth[5]), Manegold[6]) sowie Witzmann[7]) hervorgeht, zeigen Durchlaufversuche mit reinen Flüssigkeiten am gleichen Filtermaterial häufig inkonstante, zumeist wachsende Durchlaufzeiten. Diese Beobachtungen sind in erster Linie auf Quellungs- und Blockierungserscheinungen zurückzuführen, die naturgemäß Änderungen von Filterstruktur, Hohlraumvolumen und Filterdurchlässigkeit zur Folge haben.

Quellung verursacht im allgemeinen Vergrößerung der Gerüstsubstanz nach den jeweils freien Raumrichtungen. Daneben vollzieht sich häufig die Anlagerung unbeweglicher Flüssigkeitsschichten an die Kapillarwand, wobei die Dicke solcher Grenzflächenfilme neben den vorhandenen Adhäsionskräften, die mit der Polarität der beteiligten Moleküle zusammenhängen, auch durch Porengestalt und -größe sowie durch die jeweilige Strömungsgeschwindigkeit maßgeblich beeinflußt wird. Quellungserscheinungen und Grenzflächenfilme können also eine erhebliche Verminderung des für die Strömung wirksamen Porenquerschnittes herbeiführen.

Auch der von Simon und Neth[5]) beobachtete Filtereffekt, der wahrscheinlich auf der Mitwirkung elektrischer Kräfte beruht, ist vielfach zur Ursache inkonstanter Durchlaufzeiten geworden. Es ließ sich zeigen, daß die Durchflußgeschwindigkeit von Zustand und Vorbehandlung des zu filtrierenden Wassers abhängt, wobei im äußersten Fall der Durchfluß völlig blockiert war. Konstante Durchflußgeschwindigkeit dagegen wurde mit frisch vorfiltriertem Wasser erzielt.

Ebenso können durch die Löslichkeit von Gasen zeitliche Schwankungen des Durchflusses hervorgerufen werden[8]). Sie zeigen bekanntlich bei verschiedenen Temperaturen wechselndes Lösungsvermögen in Flüssigkeiten, so daß eine Vergrößerung des wirksamen Porenraumes erfolgen wird, wenn sich die Flüssigkeit während des Durchflusses abkühlt und dabei einen Teil der stets in den Poren vorhandenen Luft aufnimmt.

Schließlich ist auch eine Änderung von Filterstruktur und Porengefüge durch äußere Einflüsse denkbar, wodurch die geradlinige Abhängigkeit zwischen Durchflußgeschwindigkeit und Druckgefälle beeinflußt wird. Insbesondere organische Filtermaterialien sind während der Filtration häufig reversiblen oder irreversiblen Kompressionen unterworfen.

Neben der Voraussetzung konstanten Hohlraumvolumens ist die Anwendung des Poiseuille'schen Gesetzes auf Kapillarsysteme an weitere Bedingungen geknüpft, deren Einfluß oft schwer zu übersehen ist. So werden durch den häufigen Richtungswechsel und den sich ständig ändernden Porenquerschnitt oft unübersichtliche Verhältnisse geschaffen, die unter anderem auch zu turbulenten Strömungen Anlaß geben. Forchheimer[9]) hat einen speziellen Ausdruck für den Durchfluß an körnigen Schichten entwickelt, durch den der Einfluß der Turbulenz berücksichtigt werden soll; ihm kommt jedoch nur empirische Bedeutung zu.

Bei der Filtration konzentrierterer Suspensionen gestalten sich die Dinge wesentlich verwickelter und zu den bestehenden Schwierigkeiten kommen neue Komplikationen. So werden neben den vielfältigsten Faktoren, die den Flüssigkeitsdurchlauf beeinflussen, durch den während der Filtration entstehenden Filterkuchen fortlaufend veränderte Bedingungen für den Durchfluß und die Filterleistung geschaffen.

Im allgemeinen erfordert jeder Filtrationsvorgang ein geeignetes Filtersystem, wobei insbesondere die Porosität des Filters der Teilchengröße der zu filtrierenden Substanz angepaßt sein soll. Sind die Teilchen wesentlich kleiner als die mittlere Porenweite, so tritt gewöhnlich erst dann eine Filterwirkung ein, wenn sich in den Filterporen durch eindringende Teilchen eine dünne Niederschlagsschicht, „die filtrierende Schicht", gebildet hat. Alsdann werden die Teilchen unter Mitwirkung dünner Flüssigkeitsfilme eine Überbrückung der Filterporen bewirken, so daß der Kuchenaufbau, der sich seinerseits an der Filtration zu beteiligen pflegt, erfolgen kann. Die Abscheidung des Niederschlags wird in hohem Maß von der Porenform abhängen, wobei schlitzförmige oder unregelmäßige Poren die Bedingungen zur Brückenbildung naturgemäß begünstigen können. Im Falle der „Schlammfiltration" ist das Filter lediglich als Unterlage gedacht, während die eigentliche Filtration durch den Filterkuchen, der als poröses Medium von Art einer losen Schüttung zu betrachten ist, erzielt werden soll.

Die Art des Kuchenaufbaus sowie die Entwässerung des Niederschlages werden insbesondere von Teilchenform, Teilchengröße und Packungsdichte der vorliegenden Suspension bestimmt. Der Aufbau des Filterkuchens wird daher unterschiedlich sein, je nachdem, ob der Niederschlag aus Kochsalz oder Kupfersulfat (würfelig-kristallin oder grobkörnig), aus Stärke (rundkörnig), aus Naphthalin oder Glimmer (flachteilig), Ammonsulfat oder Gips (nadelig) oder aber aus Asbest oder Zellstoff (faserig) besteht. Die Packungsdichte wird davon abhängen, ob den Teilchen starre oder elastische Struktur zukommt.

Betrachtungen über Lagerungsformen und Packungsarten von Kugeln sind in neuerer Zeit insbesondere von Manegold[10]) durchgeführt worden.

---

[3]) C. S. Slichter, Ann. Rep. N. S. Geol. Surv. **19** II, 295 (1897/98).

[4]) C. Kröber, Z. Ver. Dtsch. Ing. **28**, 593 (1884).

[5]) Simon und Neth, Z. anorg. allg. Chem. **168**, 221 (1927).

[6]) Manegold, Hofmann und Solf, Kolloid-Z. **57**, 28 (1931).

[7]) H. Witzmann, Chem. Fabrik **12**, 345 (1939).

[8]) W. Mehner, Chem. Fabrik **10**, 2 (1937).

[9]) Forchheimer, Z. Ver. Dtsch. Ing. **45**, 1736 (1901).

[10]) Manegold, Hofmann und Solf, Kolloid-Z. **56**, 142 (1931); Manegold und Solf, Kolloid-Z. **89**, 36 (1939).

Sie haben ergeben, daß das Hohlraumvolumen bei Kugeln gleicher Größe je nach der Packungsdichte zwischen 48 und 26 Proz. liegt und somit etwa ein Halb bis ein Viertel des Gesamtvolumens beträgt. Bei geeigneter Auswahl bestimmter Korngrößen läßt sich das Hohlraumvolumen noch kleiner gestalten, wobei der dichtesten Lagerung ein Hohlraum von etwa 15 Proz. entspricht.

Wie bereits betont, ist die Menge des kapillar gebundenen Wassers von der Oberflächenentwicklung des Porensystems abhängig. Die Entwässerung des Filterkuchens wird daher von der Dispersität der ursprünglichen Suspension beeinflußt. Im allgemeinen werden die Schwierigkeiten bei der Entwässerung mit geringerer Teilchengröße wachsen. Zur Verbesserung der Filtrationsleistung nach Durchfluß- und Abfangvermögen ist es daher vorteilhaft, die Darstellungsbedingungen der dispersen Phase so zu wählen, daß die Teilchen möglichst grobkörnig anfallen und erhalten bleiben. In manchen Fällen ist es gelungen, durch bewußte Änderung des Elektrolytgehaltes eine Verbesserung der Leistung zu erzielen, indem sich durch Zusätze bestimmter Art eine Vergröberung schwer filtrierbarer kolloider Niederschläge herbeiführen ließ. Hierbei sei an die Flockung von Tonschlämmen durch Kalziumchloridlösungen gedacht. Auch durch Beigabe von Auflockerungsmitteln läßt sich die Filtration feinkörniger Niederschläge oft wesentlich beschleunigen. Durch Vermischung feinkörniger Erzschlämme mit grobteiligen Brennstoffmaterialien, die zur späteren Sinterung ohnehin notwendig sind, kann beispielsweise die Entwässerung wirkungsvoller gestaltet werden.

Ein weiterer Punkt der Filterleistung ist die Temperatur des Filtrationsobjektes. Rein theoretisch würde im Fall wässeriger Suspensionen eine Temperaturerhöhung von 10 auf 40 Grad — wegen der Temperaturabhängigkeit der Zähigkeit — die Durchflußmenge verdoppeln und eine Steigerung von 10 auf 70 Grad ihre Verdreifachung bewirken. Demgegenüber steht vielfach eine stärkere Quellung organischen Filtergewebes bei Temperaturerhöhung, wodurch der Filterwiderstand ansteigt und die Durchlaufzeit wiederum verlängert wird.

Schließlich soll der bei der Filtration anzuwendende Druck nicht zu hoch sein, um Deformationen des Kuchenaufbaus und Verstopfungen des Filtermittels zu verhindern. Daher beginnt man in der Praxis vorteilhaft mit niedrigen Anfangsdrucken und geht erst bei der Entwässerung des Filterkuchens zu höheren Drucken über.

Obwohl die Verhältnisse über Durchfluß und Druckabfall im Kuchenaufbau noch völlig ungeklärt sind, hat man auch hier versucht, die Ausmaße und Leistungen der Industriefilter durch Filtrationsgleichungen zu berechnen. Dabei ging man von der Voraussetzung aus, daß der Durchfluß an Filterunterlage und Filterkuchen durch das Hagen-Poiseuillesche Gesetz der laminaren Strömung bedingt wird, wobei die geradlinige Abhängigkeit zwischen Durchfluß und Druckgefälle am Filterkuchen wiederholt experimentell bestätigt werden konnte. Die Gleichungen enthalten im allgemeinen Zusammenhänge zwischen Durchflußgeschwindigkeit und treibender Druckdifferenz, ferner ist vielfach die Ausdehnung der Filterfläche und der Filterwiderstand sowie das Volumen und der Widerstand des Filterkuchens berücksichtigt[11]). Die in den Beziehungen auftretenden Konstanten hängen von Material und Eigenschaften des Filtrationsobjektes oder aber vom Filterwiderstand[12]) ab. Es würde zu weit führen, auf die zahlreichen Ansätze, zu allgemein gültigen rationellen Gleichungen zu kommen, einzugehen, zumal sich durch die Praxis gezeigt hat, daß man nur von Fall zu Fall, und zwar lediglich auf empirischem Wege, weiterkommen kann. In diesem Zusammenhang sei auf die Arbeit von Brieghel-Müller[13]) verwiesen, die zugleich umfassende Literaturangaben enthält.

Zum besseren Verständnis sei jedoch auf einige qualitative Schwierigkeiten bei der experimentellen Bestimmung des Filterwiderstandes hingewiesen. Da sich die Begrenzungsflächen zwischen Filterunterlage und Kuchenaufbau während der Filtration häufig ändern, ist die Messung ihrer Einzelwiderstände äußerst schwierig. Daher hat man versucht, den Widerstandsanteil der filtrierenden Schicht[14]) am Gesamtwiderstand mit Hilfe einer Differenzmethode zu bestimmen und in die Rechnung einzuführen. Dabei ist freilich zu berücksichtigen, daß auch der filtrierenden Schicht keine scharfen geometrischen Begrenzungsflächen zukommen; Ausdehnung und Widerstand der filtrierenden Schicht hängen vielmehr sowohl vom Charakter des Filters wie den Eigenschaften des Filtrationsobjektes ab.

Die Differenzmethode ist daher an die Bedingungen geknüpft, daß der Widerstand der filtrierenden Schicht während der Filtration konstant bleibt und der Kuchenwiderstand durch die ganze Schicht hindurch der gleiche ist.

Diese Voraussetzungen sind jedoch häufig nur teilweise erfüllt. So ist es bei der Filtration von starren Teilchen, also bei kristallinen Niederschlägen, möglich, daß die Teilchen zu Beginn der Filtration mit einem größeren Druck auf die Filterwandungen gepreßt werden, als später, wenn nur ein kleiner Teil des Gesamtdruckes auf die unmittelbar am Filter haftende Niederschlagsschicht wirkt. Die zweite Möglichkeit ist dagegen insbesondere durch starre Teilchen gegeben, deren Kuchenaufbau und Packungsdichte sich unabhängig von der Ablagerungsgeschwindigkeit ausgebildet hat, wobei — wie mehrfach betont — die Teilchenform von Einfluß sein wird. Bei deformierbaren Teilchen hingegen ist der Widerstand des Filterkuchens häufig schichtweise verschieden. So erscheint der Kuchenaufbau von Eisenhydroxyd in Nähe der Filterunterlage trockener und fester als in den oberen Schichten, wo er voluminösere Beschaffenheit besitzt.

Übersichtlicher liegen die Verhältnisse an Membranfiltern, wo die mittlere Porenweite der Teilchengröße mindestens gleichkommt, so daß man hier berechtigt ist, von reiner Siebwirkung des Filters zu spre-

---

[11]) E. P. Baker, J. ind. Chemistry **13**, 610, 1163 (1921); W. K. Lewis und C. Almy, J. ind. Chemistry **4**, 528 (1912); D. R. Sperry, Chem. metallurg. Engng. **15**, 198 (1916).

[12]) A. J. V. Underwood, J. Soc. chem. Ind. **47**, 325 (1928); B. F. Ruth, Ind. Engng. Chem. **27**, 708, 806 (1935).

[13]) Brieghel-Müller, Kolloid-Z. **92**, 285 (1940).

[14]) H. I. Waterman und I. P. M. van Gilse, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **43**, 757 (1924); I. P. M. van Gilse, P. J. H. van Ginneken und H. I. Waterman, J. Soc. chem. Ind. **49**, 444, 483 (1930); **50**, 41, 95 (1931); Ruth, Montillon und Montonna, Ind. Engng. Chem. **25**, 76, 153 (1933).

chen. Die feinporige Struktur des porösen Mediums hindert dabei die Teilchen, in die Filterporen einzudringen, so daß der Kuchenaufbau direkt erfolgen kann. Eine Änderung von Filterstruktur und -widerstand während der Filtration ist also praktisch unmöglich. Unter diesen Umständen würde sich die Bestimmung des Kuchenwiderstandes für sich allein durchführen lassen.

Abschließend sei gesagt, daß trotz vielseitigster Ansätze es bisher unmöglich war, eine einheitliche Theorie der Filtration aufzustellen und sie durch allgemeingültige Filtrationsgleichungen zu unterbauen. Der Filtertechniker bleibt daher fast ausschließlich auf Erfahrungstatsachen angewiesen, wobei jeder Filtrationsaufgabe eine besondere Fragestellung unter Berücksichtigung des jeweiligen physikalisch-chemischen Verhaltens des Filtermaterials und des Filtrationsobjektes zukommen muß.

Die praktische und theoretische Bedeutung der Filtration technischer Staube und Aerosole.

Wie aus dem vorhergehenden Abschnitt folgt, wird die Flüssigkeitsfiltration durch zahlreiche unübersichtliche Nebenerscheinungen wie Quellung und Blockierung beherrscht, so daß sich eine allgemeine Behandlung des Problems außerordentlich verwickelt gestaltet. Es lag daher nahe, die Filtration unter Bedingungen zu betrachten, wo diese Erscheinungen von vornherein ausgeschlossen sind, und Untersuchungen an einfachen Grundsystemen durchzuführen, die an Stelle des flüssigen Dispersionsmittels ein gasförmiges Medium enthalten. Im folgenden soll daher von der Schwebstoffiltration die Rede sein, die zugleich aus industriellen wie aus gewerbehygienischen Gründen bedeutsam ist.

So spielt die Aerosolfiltration bei der Darstellung wertvoller staubförmiger Fertigprodukte, wie Katalysatormassen, mineralischer Farben, Kohlenstaub sowie der Rückgewinnung von Edelmetallstauben eine wichtige technische Rolle.

Bei zahlreichen industriellen Arbeitsvorgängen fallen jedoch Staube verschiedenster Art als lästige und unerwünschte Nebenprodukte an. Ihre Beseitigung ist aus verschiedensten Gründen erforderlich; sie geschieht zumeist auf filtertechnischem Wege. Industriestaube verursachen vielfach Maschinenschäden und geben häufig Anlaß zu heftigen Staubexplosionen. Vor allem bilden sie eine erhebliche Gefahrenquelle für die Gesundheit des Arbeiters. Dies gilt vor allem für Mahlbetriebe, die sich mit der Herstellung feindisperser Fertiggüter befassen oder aber für Metallbearbeitungswerkstätten, deren Atemluft durch scharfkantige Metallstäube verunreinigt ist. Als gesundheitsschädlich haben sich insbesondere kieselsäurehaltige Staube großer Feinheit erwiesen. Im erkrankten Lungengewebe ließen sich z. B. vielfach Quarzteilchen von 0,1 μ und weniger röntgenographisch feststellen. Im allgemeinen darf man sagen, daß Teilchen von 1 μ an abwärts gefährlich für die Atmungsorgane sind; während größere Teilchen leichter von den oberen Atemwegen zurückgehalten werden.

Einen vorzüglichen Schutz gegen solche Staubteilchen gewähren Atemschutzfilter, wie sie während des Weltkrieges in verschiedensten Ausführungsformen gegen Kampfstoffe der Blaukreuzgruppe angewandt wurden. Der Gebrauch der Gasmaske ist jedoch für den Arbeiter auf die Dauer lästig, da das Schwebstoffilter einen verhältnismäßig hohen Atemwiderstand besitzt. Die Luftreinigung gewerblicher Räume wird daher fast ausschließlich in großtechnischen Betriebsanlagen durchgeführt.

Zur Aerosolfiltration werden in erster Linie die Bewegungseigenschaften der Teilchen ausgenutzt. Bekanntlich zeichnen sich die Aerosole im Gegensatz zu den Hydrosolen durch hohe Fallgeschwindigkeiten aus. Vielen industriellen Verfahren der Staubbeseitigung liegt daher der Einfluß der Schwerkraft auf die Teilchenmasse zugrunde. Praktisch hat man hiervon in den sogenannten Staubkammern Gebrauch gemacht. Teilchen vom Halbmesser $\varrho = 10\,\mu$ und weniger werden dort jedoch wegen ihres verhältnismäßig geringen Sedimentationsvermögens nur unvollständig niedergeschlagen. Zur Abscheidung staubförmiger Güter größerer Feinheit hat man deshalb die Sedimentation häufig durch künstliche Berieselung und Beschwerung der Teilchen unterstützt (Gaswäscher). Von größerem praktischen Wert für eine erhöhte und schnelle Entstaubung sind die Fliehkraftabscheider; bei ihnen wird die Zentrifugalkraft in rotierenden Systemen zur Ausschleuderung der Teilchen angewandt. Neben der Sedimentation spielt bei nahezu allen Filtern, die der Gasreinigung dienen, die Prallwirkung der Teilchen auf die Filterwand eine wichtige Rolle. Infolge ihres Beharrungsvermögens treffen sie auf die Prallfläche, verlieren dort ihre kinetische Energie und können alsdann haften bleiben. Die Prallwirkung ist sowohl bei Faserfiltern wie bei Filtern mit Füllkörpern und Filtersteinen maßgeblich. Die Prallflächen sind hierbei durch die Bauelemente des Filterstoffes gegeben. Andererseits ist das Haftvermögen der Filteroberfläche für die Filterwirkung ebenso wichtig wie der Einfluß von Porengestalt und Porengröße. Zumeist soll die Porenweite des Filters der Teilchengröße des zu filtrierenden Stoffes angepaßt sein. Einen Grenzfall der Aerosolfiltration bilden die Filter, welche auf reiner Siebwirkung beruhen (vgl. Ultra- und Membranfilter). Diese Grenzbedingung dürfte allerdings nur in seltenen Fällen verwirklicht sein. Meistens verwendet man — um den Strömungswiderstand möglichst klein zu halten — Filter, deren Porenweite größer ist als dem Teilchendurchmesser entspricht. Die Teilchen werden dort im Gegensatz zu den Membranfiltern nicht am Poreneingang, sondern in den Porenkrümmungen und -verengungen — also im Filterinnern — niedergeschlagen.

Neben Filterstruktur und Filtereigenschaften wird die Filtration also wesentlich beeinflußt von Teilchengröße und Teilchenbeschaffenheit des Filtergutes. Während die gröberen Schwebstoffteilchen durch Ausschleuderung und Aufprall insbesondere an Porenkrümmungen abgeschieden werden, ist bei den kleineren Teilchen der Zusammenstoß mit der Kapillarwand durch die Wärmebewegung wahrscheinlicher.

Eine große technische Bedeutung kommt schließlich der Elektrofiltration[15]) zu. Das Verfahren beruht darauf, daß die Aerosolteilchen durch Spitzenentladung an Sprühelektroden eine hohe elektrische Aufladung erfahren und alsdann an geeigneten Niederschlagselektroden abgeschieden werden. Auch die Möglichkeit der Verwendung des Elektrofilters im Gasschutz ist gelegentlich besprochen worden[16]).

[15]) Mierdel und Seeliger, Trans. Faraday Soc. **32**, 1284 (1936); Deutsch, Z. techn. Physik **6**, 423 (1925).

[16]) Schleicher und Köster, Gasschutz und Luftschutz **7**, 22 (1937).

Bislang standen die Untersuchungen der Filtrationsvorgänge grober Schwebstoffteilchen im Hinblick auf die technische Bedeutung im Vordergrund des Interesses. Zunächst ging man auch hier — in Analogie zum Hagen-Poiseuille'schen Gesetz — von Beziehungen zwischen der Durchlässigkeit des Filters hinsichtlich der angesaugten Luftmenge und dem Druckabfall im Filter aus. So ist die durch eine poröse Wand hindurchgehende Luftmenge nach Lang[17])

$$L = c \cdot F \cdot \frac{p - p_0}{e}, \qquad \text{(IV)}$$

wo L die Luftmenge in cbm/Stdn.; F die Ansichtsfläche der Wand in qm; e die Wandstärke in m; $p - p_0$ den Druckunterschied zwischen Innen- und Außenfläche in kg/qm, $\frac{p - p_0}{e}$ also das Druckgefälle und c den Durchlässigkeitskoeffizienten bedeutet, der die Luftmenge angibt, die beim Druckgefälle 1 durch die Flächeneinheit des Filters hindurchgeht.

Rietschel[18]) kommt für Tuchfilter zu dem Ausdruck

$$L = \frac{F\,(p - p_0)}{m \cdot \gamma}. \qquad \text{(V)}$$

Hierin bedeutet $p - p_0$ der Druckunterschied in mm Wassersäule, γ das spezifische Gewicht der Luft oder mit anderen Worten — abgesehen von einem Zahlenfaktor — den Luftdruck p, während m eine Filterkonstante darstellt. Jene Beziehung (V) läßt sich also auch so schreiben:

$$L = \text{konst} \cdot F \cdot \frac{p - p_0}{p}, \qquad \text{(Va)}$$

d. h. sie behauptet im Gegensatz zu (IV), daß die durch ein Filter pro Zeiteinheit hindurchströmende Luftmenge nicht dem absoluten, sondern dem relativen Druckgefälle proportional ist. Zusammenfassend sei gesagt, daß die Gleichungen (IV) und (V) lediglich Angaben über den Durchtritt des Dispersionsmittels zulassen. Ansätze, den Wirkungsgrad eines Filters gegenüber der dispersen Phase rechnerisch festzulegen, gehen vor allem aus amerikanischen Versuchen[19]) hervor.

Danach gilt an Tuchfiltern aus mehreren Stofflagen bei gleichbleibender Filterfläche und unveränderter Flächenbelastung für den Entstaubungsgrad des Filters:

$$\varepsilon = 1 - c^{\sqrt{\Delta p}}, \qquad \text{(VI)}$$

wo ε der Entstaubungsgrad und c die relative Reststaubmenge bei einem Filterwiderstand von $\Delta p = 1$ mm Wassersäule ist. Aus der Formel ist zu ersehen, daß für eine Abscheidung von 50 Proz. ($c = 0{,}5$) ein Druckunterschied von 1 mm Wassersäule erforderlich ist, während für $\varepsilon = 75$ Proz. 4 mm und für $\varepsilon = 87{,}5$ Proz. bereits 9 mm Wassersäule aufgewandt werden müssen.

Berlowitz[20]) beurteilt den Gütegrad eines Filters gegenüber technischen Stauben durch den adsorbierten Prozentsatz:

$$\varepsilon = \frac{a - b}{a} \cdot 100, \qquad \text{(VII)}$$

worin a die ursprüngliche; b die durchgelassene, $a - b$ also die vom Filter zurückgehaltene Staubmenge bedeutet. Aus (VII) folgt für Stufenfilter unmittelbar die Gleichung:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 - \varepsilon_1 \cdot \varepsilon_2. \qquad \text{(VIII)}$$

Hierin ist ε_1 der Gütegrad des Vorfilters, ε_2 der Gütegrad des Feinfilters und ε der Gütegrad des Gesamtfilters. Diese Beziehung gilt natürlich nur unter der Voraussetzung, daß sich die Beschaffenheit des Staubes hinsichtlich der Teilchengröße beim Durchgang durch das erste Filter nicht ändert. Ihre Anwendung bleibt daher auf gleichteilige Bezugssysteme beschränkt. Es sei darauf hingewiesen, daß die Sichtung isodisperser Gaskolloide durch die Filtration im experimentellen Teil näher besprochen wird.

Aufschlußreiche Untersuchungen über die Wirkungsweise von Faserstoffen an Atemschutzfiltern wurden von Kaufmann[21]) durchgeführt. Der Autor bestimmte das Verhältnis zwischen Staubaufnahme und Widerstandssteigerung von Quarz und Hochofenflugstaub gegenüber verschiedenen Fasermaterialien, wo die für Atemschutzfilter günstigsten Widerstandswerte bei zirka 6 mm Wassersäule bei Strömungsgeschwindigkeiten von höchstens 30 Ltr./Min. eingehalten wurden. Hierbei zeigten Filter aus unentfetteter Baumwolle einen höheren Entstaubungsgrad gegenüber solchen aus Kunstseide. Dieses Ergebnis dürfte nach Ansicht des Verfassers in erster Linie auf den verschiedenen Oberflächeneigenschaften der verwendeten Materialien beruhen. Kaufmann führt es dagegen auf den unterschiedlichen Faserdurchmesser seiner Filtersubstanzen zurück. Er fand nämlich nach mikroskopischen Messungen, daß die verwendete Kunstseide einen mittleren Faserdurchmesser von rund 20 μ besaß, während der Baumwollfaser ein solcher von nur 12 bis 13 μ zukommt. Das Material mit kleinerem Faserdurchmesser bewirkt somit nach Kaufmann[21]) den höheren Entstaubungsgrad. Diese Feststellung kann sich jedoch nur auf Materialien mit gleichen Oberflächeneigenschaften beziehen; unter diesen Bedingungen steht sie im Einklang mit theoretischen Betrachtungen, die später zu erörtern sind. Für die Praxis ergibt sich hieraus die Forderung, den Aufbau von Atemschutzfiltern aus feinstteiligem Fasermaterial zu gestalten, zumal es industriell möglich ist, Fasern von 6 μ Durchmesser und weniger herzustellen. In diesem Zusammenhang sei auch an natürlich vorkommende Fasermaterialien gedacht. So folgt aus elektronenmikroskopischen Untersuchungen, daß die Aufteilung von Asbest bis zu Faserdurchmessern von 20 mμ gelingt[22]). Eine Schwierigkeit dürfte allerdings darin bestehen, daß mit Verringerung des Faserdurchmessers sich infolge der dichteren Packung des Materials ein geringeres Hohlraumvolumen und damit ein höherer Filterwiderstand ergibt. Somit stehen sich Entstaubungsgrad und

[17]) C. Lang, Über natürliche Lüftung (Stuttgart 1877).

[18]) Rietschel und Brabbée, Leitfaden der Heizungs- und Lüftungstechnik, 7. Aufl. (Berlin).

[19]) Final Report of the Committee, Chemical Section, National Safety Council on Spray Coating. Nat. Safety Council Chicago 1926.

[20]) Berlowitz, Versuche an Metallfiltern zur Luftentstaubung. 11. Kongreß f. Heizung u. Lüftung 1924 (Berlin und München 1925).

[21]) Kaufmann, Z. Ver. Dtsch. Ing. **80**, 593 (1936).

[22]) Friess und Müller, Gasmaske **11**, 1 (1939).

kleinster Filterwiderstand gegenüber, und die Möglichkeit des günstigsten Ausgleiches müßte zunächst experimentell aufgefunden werden.

Die Bedeutung des Faserdurchmessers für die Entstaubung führt zu den grundlegenden Ausführungen von Sell[23]) und Albrecht[24]) über die Staubabscheidung an einfachen Profilkörpern unter Anwendung der Sedimentationsgesetze. Die Vorstellungen der Autoren werden in einem späteren Zusammenhang näher besprochen werden. An dieser Stelle sei jedoch betont, daß aus den Ansätzen von Sell[23]) eine allgemeine Filtergleichung abgeleitet wurde. Sie behandelt den Entstaubungsgrad technischer Stufenfilter am Beispiel eines Wellblechfilters, das bekanntlich aus periodisch sich wiederholenden Zellen derselben Form besteht, unter gleichzeitiger Berücksichtigung der Teilchengrößen eines ungleichteiligen Staubgemisches.

Ein Staubgemisch von G kg möge die Gewichtsanteile G_1, G_2, G_3 mit den zugehörigen Fallgeschwindigkeiten $v_{s_1}, v_{s_2}, v_{s_3}$ enthalten, und von jeder Gruppe werde der Anteil ε_1 abgeschieden. Das Gesamtgewicht des vom Filter zurückgehaltenen Staubes beträgt alsdann

$$\Sigma\,(G_1 \cdot \varepsilon_1 + G_2 \cdot \varepsilon_2 + G_3 \cdot \varepsilon_3 \cdots).$$

Man erhält somit für den mittleren Entstaubungsgrad

$$\varepsilon_m = \frac{\Sigma\,(G_1 \cdot \varepsilon_1 + G_2 \cdot \varepsilon_2 + G_3 \cdot \varepsilon_3 \cdots)}{G}. \qquad \text{(IX)}$$

Auf Grund weiterer Beziehungen, die sich aus Betrachtungen der Staubabscheidung an einfachen Profilkörpern ergeben haben, leitet Sell[23]) die allgemeine Filterformel ab:

$$\varepsilon_m = \frac{1}{G}\left[\frac{a \cdot w}{g \cdot b}\sum_{v_s=0}^{v_s=\frac{g\,.\,b}{a\,.\,w}} G\,v_s + \sum_{v_s=\frac{g\,.\,b}{a\,.\,w}}^{v_s=v_{s_{max}}} G\right] \qquad \text{(X)}$$

Hierin ist a = eine vom Filtermaterial abhängige Konstante, b = eine durch die Filtermasse bedingte Konstante, w = die Strömungsgeschwindigkeit des Gases, g = die Erdbeschleunigung, $v_{s_{max}}$ = die Fallgeschwindigkeit des größten Staubkornes, $v_{s_{krit}} = \frac{g \cdot b}{a \cdot w}$ = die Fallgeschwindigkeit, deren zugehörige Teilchen noch völlig abscheidbar sind. Nach (X) ist der mittlere Entstaubungsgrad in erster Linie von der Größe der maximalen und der kritischen Fallgeschwindigkeit abhängig.

Zur zahlenmäßigen Auswertung der Gleichung ist die Kenntnis der Kornverteilung innerhalb des Staubgemisches notwendig, wobei die Verteilungskurve aus den entsprechenden Fallgeschwindigkeiten folgt, die an Stelle der Korngrößen in die Rechnung eingehen. Diese Rechnungsweise hat zugleich den Vorzug, daß die unbestimmte Oberflächenausbildung des Teilchens, die bei sonst üblichen Teilchengrößenbestimmungen aus Teilchenmasse und Teilchendichte häufig zu Fehlern Anlaß gibt, außer acht bleiben kann.

Durch graphische Auswertung von (X) haben sich wichtige Folgerungen für die Entstaubungstechnik an Stufenfiltern ergeben, die sich jedoch nur auf heterodisperse Systeme beziehen. Für diesen Fall läßt sich zeigen, daß bei Hintereinanderschaltung von zwei Filtern der gleichen Bauart ein nicht sehr erheblich höherer Gesamtentstaubungsgrad zu erwarten ist und seine Verbesserung nur durch andere Abmessungen der zweiten Zelle, größere Gasgeschwindigkeiten oder Verwendung von Filtermaterial mit günstigeren Oberflächeneigenschaften zu erzielen ist. Der Entstaubungsgrad von Stufenfiltern gleicher Bauart für gleichteilige Aerosole geht aus den Messungen von Witzmann hervor, die im experimentellen Teil zu ersehen sind.

Wie aus den betrachteten Beispielen folgt, gestaltet sich die quantitative Behandlung der Filtration technischer Staube infolge ihres heterodispersen Charakters oft schwierig. Man ist somit dazu übergegangen, die Abscheidung aerokolloider Systeme zu untersuchen, die von Natur aus eine größere Gleichteiligkeit aufweisen. Diese Eigenschaft kommt insbesondere den Kondensationsaerosolen zu, die sich zugleich durch eine höhere Feinteiligkeit auszeichnen.

Im Schrifttum finden sich allerdings nur vereinzelt Angaben über die Filtration feinstteiliger Schwebstoffsysteme, obwohl die Frage sowohl theoretisch wie hygienisch bedeutsam ist.

Friess[25]) hat sich mit der Bewertung von Staubfiltern beschäftigt. Der Autor untersuchte das Verhalten verschiedenster Filtermaterialien (Glaswolle, Verbandswatte und Baumwolle) gegenüber Prüfnebeln aus Sebazinsäurediäthylester und synthetischem Titandioxyd[26]); wobei Friess[22]) durch elektronenmikroskopische und röntgenographische Untersuchungen beweisen konnte, daß die durch Kondensation erhaltenen Titandioxydstaube in bezug auf Teilchengröße und -gestalt mit dem gefährlichen Quarzstaub vergleichbar sind. Hierbei zeigte Baumwolle infolge ihrer rauhen Oberflächenbeschaffenheit das günstigste Ergebnis, während an der glatteren Glaswolle ein wesentlich geringeres Abfangvermögen beobachtet wurde.

Die Filtrationsversuche von Friess beschränken sich auf die Bestimmung der Durchlässigkeit in Abhängigkeit von Staubkonzentration, Strömungsgeschwindigkeit und Filteroberfläche. Es ergaben sich hierbei geradlinige Beziehungen zwischen Durchlässigkeit und Strömungsgeschwindigkeit bei gleichbleibender Filteroberfläche einerseits sowie zwischen Durchlässigkeit und Oberfläche bei gleichbleibender Strömungsgeschwindigkeit andererseits.

Die Kenntnis solcher Zusammenhänge ist für die praktische Bewertung des Einzelfilters wertvoll. Zur Beurteilung des Filtrationsvorganges erscheint es jedoch vor allem notwendig, die Abscheidung des Einzelteilchens unter Berücksichtigung seiner Teilchengröße nach den Bewegungsgleichungen der Mechanik und Grundgesetzen der Wärmebewegung zu betrachten, um hieraus Schlüsse auf die Filtration des Nebels in seiner Gesamtheit, und zwar an Filtern bekannter Porosität zu ziehen. Derartige Versuche sind von Witzmann unternommen worden. Bevor die Rede davon ist, soll auf die Methoden zur Darstellung und Kennzeichnung gaskolloider Systeme sowie die Charakterisierung von Filtern, insbesondere durch Bestimmung der „mittleren Porenweite", eingegangen werden.

[23]) W. Sell, Staubabscheidung an einfachen Körpern und in Luftfiltern (Ver. Dtsch. Ing., Forschungsheft 347, Berlin 1931).

[24]) F. Albrecht, Physik. Z. **32**, 48 (1931).

[25]) Friess, Gasmaske **10**, 113 (1938).

[26]) Friess, Gasmaske **10**, 29 (1938).

Die Darstellungsbedingungen und die Teilchengrößenbestimmung gaskolloider Systeme.

Da der Teilchengröße und -beschaffenheit für die Bewegungsvorgänge des Einzelteilchens im Zusammenhang mit seiner Abscheidung am Filter eine besondere Bedeutung zukommt, sei in Kürze über die Darstellungsmöglichkeiten gaskolloider Systeme sowie die Methoden zur Teilchengrößenbestimmung berichtet.

Die Größe der Aerosolteilchen hängt weitestgehend von der Art ihrer Darstellung ab. Diese kann sowohl durch Kondensation gas- oder dampfförmiger Stoffe (Kondensationsnebel) wie durch mechanische Zerteilung zusammenhängender Materie erfolgen (Dispersionsnebel). Nach dem Kondensationsverfahren erhitzt man die aerosolbildende Substanz über ihren Siedepunkt und kühlt sodann zur Übersättigung des Dampfes in einem größeren Luftraum ab. Doch auch auf rein chemischem Wege läßt sich — wie bei der Zersetzung von Eisenpentakarbonyl zu Eisenoxydaerosol in Gegenwart von Luft — vorher gasförmige Materie in den Schwebstoffzustand überführen. Die so dargestellten Kondensationsnebel sind äußerst feinteilig; ihr Teilchendurchmesser bewegt sich je nach den Konzentrationsverhältnissen zwischen 50 und 500 mμ. Das Dispersionsverfahren dagegen beruht zumeist auf dem Vermahlen fester Substanzen oder der Zerstäubung von Flüssigkeiten. Hiernach ist es allerdings kaum möglich, Teilchen zu erhalten, deren Durchmesser unter 1 μ liegt.

Die Größe der nach beiden Verfahren dargestellten Nebelteilchen ist nun keineswegs gleichmäßig. Zumeist sind neben groben Teilchen auch feinere vorhanden, während eine mittlere Teilchengröße vorherrscht. Praktisch gleichteilig kann man ein Aerosol bezeichnen, wenn die Mehrzahl der Teilchen sich um einen mittleren Wert gruppiert. In diesem Fall wird die Bestimmung der mittleren Teilchengröße genügen. Für genauere Untersuchungen dagegen ist die Aufstellung einer Teilchengrößenverteilungskurve notwendig.

Insbesondere die Kondensationsaerosole jedoch sind nach ihrer Bildung keineswegs stabil. In den meisten Fällen tritt vielmehr eine Teilchenvergrößerung durch Aggregation ein, wobei der Aggregationsverlauf mit der schnellen Koagulation hydrophober Kolloide vergleichbar ist.

Bekanntlich sind die rechnerischen Ansätze, die von Smoluchowski[27]) für diesen Vorgang gegeben hat, durch Whytlaw-Gray[28]) auf die Aggregation von Aerosolen übertragen worden. Hiernach ist die zeitliche Abnahme der Teilchenzahl n:

$$-dn/dt = 2\pi \cdot \delta \cdot Rn^2, \qquad \text{(XI)}$$

worin δ den Diffusionskoeffizienten, R den Halbmesser des Wirkungsbereiches des Einzelteilchens und t die Zeit bedeuten. Der Wirkungsbereich bei Aerosolen kann mit großer Annäherung dem doppelten Teilchenhalbmesser gleichgesetzt werden. Nimmt man die Größen für δ und R während der Koagulation als konstant an, so ergibt sich durch Integration aus Gleichung (XI):

$$1/n - 1/n_0 = \text{konst.} \cdot t, \qquad \text{(XII)}$$

woraus folgt, daß während der Koagulation eine lineare Abhängigkeit zwischen der reziproken Teilchenzahl und der Zeit bestehen muß. Im allgemeinen ist die Teilchenzahl n_0 zu Beginn der Koagulation groß, so daß $1/n_0$ klein gegen $1/n$ wird.

Wegen der zeitlichen Änderung des mittleren Teilchengewichtes dürfen die reziproken Teilchenzahlen allerdings nur dann als Kriterium für den Fortschritt der Koagulation betrachtet werden, wenn zugleich die in entsprechenden Zeitabschnitten erfolgte analytische Konzentrationsbestimmung berücksichtigt wird.

Zur Teilchengrößenbestimmung von Gaskolloiden steht eine große Zahl, zumeist indirekter Verfahren, zur Verfügung. Für die Bestimmung grobdisperser Systeme kommen neben der direkten Ausmessung am Okularmikrometer des Mikroskopes und der Fraktionierung durch Siebe das Windsichtverfahren[29]) und die Sedimentationsmessung[30]) in Frage. Beim Windsichtverfahren wird das staubförmige Gut durch Luft verschiedener Strömungsgeschwindigkeit aus der vorliegenden Probe herausgeblasen und der Rückstand gewogen. Auf Grund der Korngrößenverteilung erhält man eine Abschätzung der mittleren Teilchengröße. Die Sedimentationsmethode beruht darauf, daß in einer Aufschlämmung die groben Anteile schneller als die kleineren fallen (Stokes'sches Gesetz) und durch die Sedimentation eine Fraktionierung bewirkt wird. Entnimmt man aus einem bestimmten Querschnitt des Fallrohres in aufeinanderfolgenden Zeiten Proben, so erhält man hieraus die Korngrößenverteilung und damit die mittlere Teilchengröße.

Für die Teilchengrößenbestimmung an feindispersen Systemen kommen andere Methoden in Frage. Da die Größe der Aerosolteilchen im allgemeinen unter dem Auflösungsvermögen des Mikroskopes (äußerste Grenze bei Verwendung geeigneter Optik 200 μ) liegt, so können sie lichtmikroskopisch weder beobachtet noch vermessen werden. Dahingegen ist es, wie aus zahlreichen Untersuchungen an Metalloxydrauchen von v. Ardenne und D. Beischer[31]) hervorgeht, nach dem elektronenmikroskopischen Verfahren ohne weiteres möglich, Aerosolsedimente bis zu Teilchengrößen von 20 mμ und unter günstigsten Bedingungen bis 1 mμ herab auszumessen. Während das Lichtmikroskop die äußeren Begrenzungen der Teilchen zu bestimmen gestattet, sind nach elektronenmikroskopischen Aufnahmen häufig auch Aussagen über den inneren Aufbau möglich.

Wenn es notwendig erscheint, die Größe der Primärkristallite kennenzulernen, spielen die Verfahren der Verbreiterung bei Röntgen[32])- und Elektroneninterferenzen[33]) eine wichtige Rolle. Bestrahlt man, wie bei der Debye-Scherrer-Methode, ein mehr oder weniger feines Kristallpulver mit Röntgenlicht, so tritt mit abnehmender Teilchengröße eine Verbreiterung der Interferenzerscheinungen auf, und zwar ist ihre Schärfe durch die Zahl der Netzebenen in den Einzelkristalliten und damit durch die Teilchengröße bestimmt. Während die praktische

[27]) M. v. Smoluchowski, Z. physik. Chem. Abt. A **92**, 129 (1928).

[28]) R. Whytlaw-Gray und H. S. Patterson, Smoke (London 1929).

[29]) H. W. Gonell, Z. Ver. Dtsch. Ing. **72**, 945 (1928).

[30]) H. Gessner, Kolloid-Z. **38**, 115 (1926).

[31]) M. v. Ardenne und D. Beischer, Z. Elektrochem. **46**, 270 (1940).

[32]) R. Brill, Kolloid-Z. **19**, 301 (1934); Z. Kristallogr. **87**, 275 (1934).

[33]) P. A. Thiessen und Th. Schoon, Z. physik. Chem. Abt. B **36**, 195 (1937).

Eignung des Verfahrens mit Röntgenstrahlen im Gebiet von 100 bis 5 mμ liegt, zeigen sich bei der Vermessung von Primärkristalliten mit schnellen Elektronenstrahlen erst von ungefähr 5 mμ abwärts deutliche Linienverbreiterungen.

Weitaus die größte Bedeutung für die Teilchengrößenbestimmung an Gaskolloiden kommt ihrer Beobachtung am Spaltultramikroskop mit Dunkelfeldbeleuchtung zu. Hierbei nimmt man zwar nicht das Einzelteilchen selbst wahr, man beobachtet vielmehr die Beugungsscheibchen, die das seitlich eingestrahlte Licht an ihnen hervorruft. Die untere Grenze der ultramikroskopischen Sichtbarkeit liegt für kugelförmige Teilchen bei etwa 5 mμ. Das Auszählverfahren beruht auf der Bestimmung von Teilchenzahl und Stoffkonzentration in jeweils gleichen Raumteilen. Der Quotient aus der Konzentration c in g/ccm und der Anzahl der Teilchen in 1 ccm ergibt die Teilchenmasse m in g. Aus ihr läßt sich bei bekannter Dichte der dispersen Phase an geometrisch einfach gebauten Teilchen die Teilchengröße leicht berechnen. Bei anisodimensionalen Teilchen allerdings kann die ultramikroskopische Auszählmethode nur zu Näherungswerten führen. Nimmt man an, daß Fehlermöglichkeiten, die bezüglich der optischen Begrenzung des Zählraumes sowie der Beleuchtung der Nebelkammer auftreten können, möglichst gering sind, so ist nach dem Auszählverfahren eine Meßgenauigkeit von $\pm$ 10 Proz. zu erwarten[34]).

Die Bestimmung des mittleren Teilchengewichtes hat nun vor allem den Nachteil, daß diese Größe nichts Näheres zur Kennzeichnung des Aerosols auszusagen vermag. Zur Aufstellung einer Teilchengrößenverteilungskurve werden daher andere ultramikroskopische Verfahren benutzt; so lassen sich Bewegungsvorgänge des Einzelteilchens, wie die Sedimentation oder aber die Wärmebewegung ultramikroskopisch verfolgen und zu seiner Größenbestimmung heranziehen.

Die Sedimentationsgeschwindigkeit wird subjektiv durch Verfolgung des Fallweges am Okularmikrometer mit der Stoppuhr gemessen. Besser verfährt man objektiv durch photographische Aufzeichnung des Fallweges mit zeitlich unterbrochenem Licht. Aus der Länge der jeweiligen Teilchenbahnen läßt sich die Sedimentationsgeschwindigkeit bei bekannter Vorschubgeschwindigkeit des Filmes errechnen. Für feindisperse kugelige Systeme folgt alsdann nach der Stokes-Cunningham'schen[35]) Beziehung

$$v = \frac{2}{9}\varrho^2 \cdot g \cdot \frac{d}{\eta}\left(1 + \frac{A \cdot l}{\varrho}\right). \quad \text{(XXIII)}$$

Hierin bedeuten v die Sedimentationsgeschwindigkeit, ϱ den Teilchenhalbmesser, d die Dichte des Teilchens und η die Zähigkeit des gasförmigen Mediums.

Durch die Cunningham-Korrektion

$$1 + \frac{A \cdot l}{\varrho}$$

wird die Diskontinuität des Mediums berücksichtigt. A ist hierin ein Zahlenfaktor, der bei elastischer Reflektion der Moleküle den Wert 0,805 hat, l bedeutet die mittlere freie Weglänge.

Bei Sedimentationsmessungen an einer großen Reihe von Aerosolen, wie Paraffin-, Tabak-, Ammonchlorid-, Magnesiumoxydnebel u. a. m., ergaben nun Bestimmungen an Teilchen von $\varrho \geqq 1\ \mu$ nach Winkel und Witzmann[36]) gut reproduzierbare Werte. An Aerosolteilchen vom Halbmesser $\varrho = 500$ mμ und der Dichte von 1 bis 2 traten jedoch häufig erhebliche Fehlmessungen auf, wobei diese Grenzen bei Teilchen höherer Dichte entsprechend niedriger liegen.

Die Gründe der beschriebenen Abweichungen sind verschiedener Natur: Neben der Eigenbewegung der Teilchen, welche die subjektive Sedimentationsmessung häufig schwierig gestaltet, treten vielfach Wärmekonvektionen in der Nebelkammer auf. Sie werden durch die Beleuchtungseinrichtung hervorgerufen und lassen sich trotz sorgfältigster experimenteller Vorkehrungen kaum vermeiden. Diese Konvektionsströme verursachen im allgemeinen in der Kammermitte ein Absinken des Trägergases, in Wandnähe dagegen ein Aufsteigen des Gasstromes. Die Sedimentation wird daher in der Weise beeinflußt, daß sie an verschiedenen Stellen der Kammer verschieden hohe Werte annimmt. Da man zumeist in Kammermitte beobachtet, ergeben sich hierbei häufig zu große Sedimentationsgeschwindigkeiten, woraus zu hohe ϱ-Werte folgen, ein Umstand, der sich besonders bei kleinen Teilchen bemerkbar machen wird. So ließ sich feststellen, daß bei kleinsten Teilchen die Strömungsgeschwindigkeit oft ein Vielfaches der Sedimentation beträgt.

Hingegen führte die Möglichkeit, aus der Bestimmung des mittleren Verschiebungsquadrates der Wärmebewegung Schlüsse auf die Teilchengröße zu ziehen, nach Winkel und Witzmann[36]) zu guten Ergebnissen. Das Verfahren ist an Hydrokolloiden[37]) bereits erfolgreich angewandt worden und beruht auf der Aufzeichnung der Teilchenlage in bestimmten Zeitabschnitten sowie der Bestimmung der mittleren Teilchenverschiebung zu einer Bezugslinie, z. B. senkrecht zur Fortbewegungsrichtung des Filmes. Es gestattet zugleich, die Sedimentationsbewegung zu messen, und gibt die Möglichkeit, die aus der Wärmebewegung und Sedimentation bestimmten Gewichtswerte ein und desselben Teilchens miteinander zu vergleichen. Die Lage der einzelnen Teilchenpunkte kann durch direkte Ausmessung des vergrößerten Filmes oder am Film selbst im Koordinatenmikroskop ermittelt werden. Die jeweilige Teilchenverschiebung ergibt sich aus der Differenz der Abstände je zweier Meßpunkte von der Bezugslinie. Durch Mittelwertsbildung wird sodann das mittlere Verschiebungsquadrat für die gesamte Teilchenbahn berechnet.

In Fig. 1 finden sich an einem Paraffinnebel aufgenommene Teilchenbahnen wiedergegeben. An der unteren Kante sind die Zeitmarken zur Verfolgung der Vorschubgeschwindigkeit des Filmes zu ersehen. Fig. 1a zeigt einen Ausschnitt aus einem Filmstreifen (Sudanrot-G-Nebel) in vergrößertem Maßstab.

Zum Nachweis einer einwandfreien Mittelwertsbildung wurde, wie aus Fig. 2 ersichtlich, am Beispiel des Paraffinnebels die zeitliche Abhängigkeit des mittleren Verschiebungsquadrates aufgetragen. Man ersieht, daß die nach der Theorie der Wärmebewegung geforderte geradlinige Beziehung gut erfüllt ist.

[34]) K. E. Stumpf, Kolloid-Z. **86**, 339 (1939).
[35]) E. Cunningham, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A **83**, 357 (1910).
[36]) A. Winkel und H. Witzmann, Z. Elektrochem. **46**, 181 (1940).
[37]) M. Seddig, Physik. Z. **9**, 465 (1908); H. Siedentopf, Z. wiss. Mikroskopie **26**, 418 (1909); The Svedberg, Kolloid-Z. **7**, 1 (1900); V. Henri, Kolloid-Z. **12**, 246 (1913).

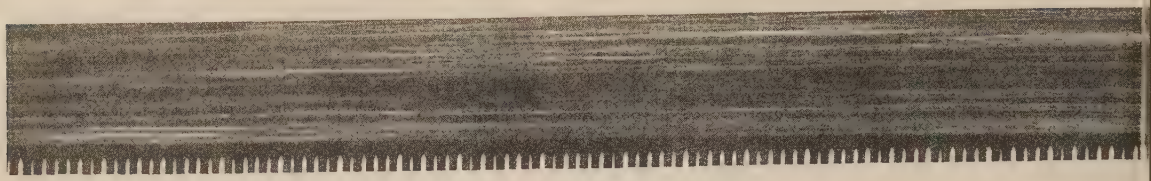


Fig. 1

Fig. 1a. Teilchenbahnen von Sudanrot-G-Nebel.

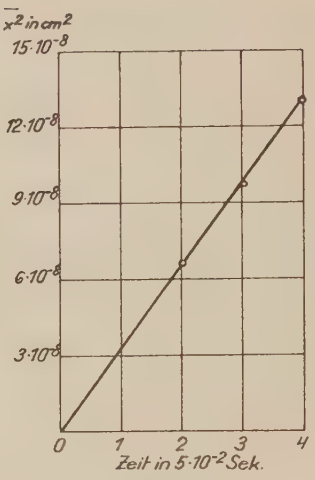


Fig. 2

Die Werte für den Teilchenhalbmesser folgen aus der bekannten Gleichung:

$$\varrho = \frac{R \cdot T}{N} \cdot \frac{1}{3\pi \cdot \eta} \cdot \frac{t}{\overline{x^2}} \qquad \text{(XIV)}$$

die nach der Einführung der Cunningham'schen Korrektion für feindisperse Systeme die Form:

$$\varrho = \frac{R \cdot T}{N} \cdot \frac{t\left(1 + \frac{A\,l}{\varrho}\right)}{3\pi\eta\,\overline{x^2}} \qquad \text{(XV)}$$

annimmt. Hierin bedeuten R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur, N die Avogadro'sche Zahl und $\overline{x^2}$ das mittlere Verschiebungsquadrat.

Eine mit (XV) errechnete Teilchengrößenverteilungskurve eines Sudanrot-*G*-Nebels geht aus Fig. 11 (Kurve 1) hervor.

Die Bestimmung der mittleren Porenweite von Filtermaterialien.

In diesem Zusammenhang erscheint es notwendig, im folgenden auf die Charakterisierung der Filtermittel kurz einzugehen.

Filter sind Hohlraumsysteme von verschiedenartigstem inneren Aufbau. Sie enthalten im allgemeinen unregelmäßig orientierte Poren wechselnder Größe und Gestalt, die sich sowohl als Einzelkapillaren als auch zusammenhängende Kapillarbündel oder als einseitig verengte Kapillaröffnungen im sonst undurchlässigen Filtermaterial verteilt finden. Sie können aus losen Schüttungen verschiedenster Korngrößen (Sand-, Korn-, Anschlämmfilter) sowie aus zusammenhängenden Filterkörpern abgestufter Porosität bestehen. (Papierfilter, Stoff- oder Metallgewebe, Filtersteine oder Glasfritten, Membran- und Ultrafilter.)

Die Kennzeichnung eines Filters geschieht zumeist nach Porenweite, Filterdicke und Hohlraumvolumen, wobei das Hohlraumvolumen dem prozentualen Anteil des Kapillarsystems am Gesamtvolumen des Filters gleichkommt. Versuche zur Aufstellung von Porenstatistiken an Filtersystemen sind von Erbe[38]) und in jüngster Zeit von Manegold[38]) unternommen worden. Solche Strukturermittlungen gestalten sich jedoch nicht immer einfach. Um näheres über die Filterstruktur aussagen zu können, hat man auch an die mikroskopische Ausmessung von Filterdünnschnitten gedacht; sie ist jedoch mit einer Zerstörung des Filtermaterials verbunden. Elektronenmikroskopische Aufnahmen hingegen sind, wie aus Versuchen von Beischer[39]) folgt, nur an dünnsten Ultrafiltern möglich.

Man muß sich daher im allgemeinen mit der Kenntnis der mittleren Porenweite, die den Mittelwert aus allen Porenquerschnitten darstellt, begnügen. Die Bestimmungsmethode der mittleren Porenweite beruht bekanntlich auf den Erfahrungen und Gesetzmäßigkeiten der kapillaren Strömung. Wie bereits ausgeführt, wird der Flüssigkeitsdurchlauf am Porensystem im Gebiet laminarer Strömung durch das Hagen-Poiseuille'sche Gesetz beherrscht. Dieses Gesetz gilt in gleicher Weise für die kapillare Strömung von Gasen.

Bei Porositätsmessungen an Filtersystemen stellt der Kapillarhalbmesser r den gesuchten mittleren Porenradius dar. Er läßt sich aus dem Hagen-Poiseuille'schen Gesetz unter den Voraussetzungen,

[38]) F. Erbe, Kolloid-Z. **59**, 32, 195 (1932); E. Manegold, Sakuzi Komagata und E. Albrecht, Kolloid-Z. **93**, 166 (1940).

[39]) D. Beischer und F. Krause, Naturwiss. **25**, 825 (1937).

daß keine Porenrichtung des Filters bevorzugt und die Filteroberfläche F im Verhältnis zur Filterdicke d unendlich groß sei, berechnen.

Nach Bjerrum und Manegold[40]) erhält Gleichung (I) bei N Porenöffnungen pro qcm die Form:

$$Q = \frac{N \cdot r^2 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot p}{8 \cdot d \cdot \eta}, \qquad \text{(XVI)}$$

worin r und N unbekannt sind. Ist $r^2\pi \cdot d$ das Hohlraumvolumen einer Pore, so folgt für das Gesamtvolumen aller im Filter enthaltenen Hohlräume $V_H = N \cdot r^2\pi \cdot d \cdot F$, so daß $N \cdot r^2\pi$ gleichbedeutend mit dem Porenvolumen pro ccm wird, das nach den genannten Autoren mit dem Wassergehalt W*) pro ccm des gequollenen Filters identisch ist. Hierbei ist allerdings eine durch Quellung bedingte Änderung des Hohlraumvolumens zu beachten. Bei der Behandlung dieser Frage geht man daher besser von nicht quellenden Flüssigkeiten aus. Für den Flüssigkeitsgehalt W pro ccm folgt alsdann

$$W = N \cdot r^2 \cdot \pi. \qquad \text{(XVII)}$$

Bei polydispersen Kapillarsystemen mit diskreten, senkrecht zur Oberfläche angeordneten Poren würde das dem Flüssigkeitsgehalt entsprechende Gesamthohlraumvolumen für den Durchfluß zur Verfügung stehen. Bjerrum und Manegold konnten nun zeigen, daß im Falle voneinander unabhängiger und auf alle Raumrichtungen gleichmäßig verteilter Kapillaren nur ein Drittel dieses Volumens für den Materietransport in Frage kommt. Gleichung (XVII) geht hierbei für den Flüssigkeitsgehalt pro ccm über in:

$$W = 3 \cdot N \cdot r^2 \cdot \pi. \qquad \text{(XVIII)}$$

Dieselbe Beziehung gilt für Kapillaren, die senkrecht und parallel zur Filteroberfläche verlaufen und auf die drei bevorzugten Raumrichtungen in gleicher Weise verteilt sind. Das effektive Hohlraumvolumen ist alsdann $We = 0{,}33 \cdot W$. Durchdringen sich jedoch die Kapillaren gegenseitig, so sind neben den Poren auch die Durchdringungskörper für den Durchfluß verfügbar. We wird dann offenbar größer als $0{,}33 \cdot W$. Um zum effektiven Hohlraumvolumen zu gelangen, ist daher das gegebene Hohlraumvolumen mit einem Strukturfaktor We/W zu multiplizieren. Manegold[41]) hat im Anschluß an eine von Elford und Ferry[42]) gegebene Methode die Abhängigkeit dieses Faktors vom Gesamthohlraumvolumen für verschiedene Kanalstrukturen errechnet und fand seinen Zahlenwert für Poren je nach der Packungsdichte des Kapillarsystems zwischen 0,33 und 1.

Die Filterdurchlässigkeit für Luft D_L, auf Flächen-, Dicken-, Druckgefäll- und Zeiteinheit bezogen, folgt nun aus der Beziehung:

$$D_L = \frac{Q}{p \cdot t \cdot F}, \qquad \text{(XIX)}$$

worin Q die durchströmte Stoffmenge in ccm, t die Durchflußzeit in s, p das treibende Druckgefälle in cm Wassersäule und F die wirksame Filterfläche in qcm ist. Die endgültige Bestimmungsgleichung für den mittleren Porenradius lautet also:

$$r = \sqrt{\frac{8 \cdot D \cdot d \cdot \eta}{We}}. \qquad \text{(XX)}$$

Hierzu sind die Durchlässigkeit, das effektive Hohlraumvolumen und die Filterdicke experimentell zu ermitteln.

Da das Filter beim Flüssigkeitsdurchlauf Einflüssen unterliegt, die vielfach zu Strukturänderungen und Fehlermöglichkeiten Anlaß geben*), hat Witzmann[7]) die mittlere Porenweite aus der Gasdurchlässigkeit bestimmt, wobei an der Grenzfläche fest—gasförmig die sonst störenden Einflüsse von vornherein ausgeschlossen sind.

Messungen der Gasdurchlässigkeit an verschiedensten Materialien wurden durch eine Reihe von Autoren bereits früher durchgeführt. So hat Manegold[43]) in mehreren Arbeiten über kanal-, gerüst- und netzartige Kapillarsysteme spezifische Durchlässigkeitswerte für Gase sowie Hohlraumvolumina für technisch wichtige Filtersysteme, wie zahlreiche Papiersorten, Zellulose- und Zelluloseestermembranen, Holz und Lederarten, Mauerwerk, künstliche Steine, Fritten, angegeben. Zur Bestimmung des mittleren Porenradius an Filtern aus der Luftdurchlässigkeit, die im wesentlichen auf der Messung des Filterwiderstandes beruht, wurde eine von Witzmann beschriebene Anordnung benutzt:

Die Apparatur besteht aus einer grobdurchlöcherten Trägerplatte, die durch das unter ihr befindliche Gehäuse über einen geeichten Strömungsmesser an eine Ölpumpe angeschlossen ist. Andererseits steht das System mit einem empfindlichen Manometer in Verbindung. Auf der Trägerplatte wird das Filter durch einen flachen Metallring fest verschraubt. Für Fritten und Filtersteine entfällt diese Unterlage; hier genügt eine im Gehäuse befindliche Randauflage, worauf das Untersuchungsobjekt luftdicht verbracht wird.

In Fig. 3 und 4 sind einige an Papier- und Seidenfiltern erhaltene Q/p-Kurven wiedergegeben. Aus dem geradlinigen Verlauf geht hervor, daß die Messungen im Gebiete laminarer Strömung erfolgt sind.

Im Verlauf der Untersuchungen ließ sich zeigen, daß auch im Falle von Filterbündeln aus mehreren hintereinander angeordneten Filterblättchen der jeweilige Filterwiderstand der Dicke des Filterbündels direkt und seiner Durchlässigkeit umgekehrt proportional ist. Daher war es möglich, dünne grobporige Filter, deren Einzelwiderstand für die Druckmessung zu gering erschien, als Filterbündel aus mehreren Einzelfiltern zu vermessen. Dieses Verfahren hat sich besonders bei grobporigen Geweben bewährt. So waren im Falle von Fig. 4 stets 5 Einzelfilter zu einem Filterbündel zusammengestellt.

*) Der so definierte „Wassergehalt pro ccm" ist dimensionslos.

[40]) Bjerrum und Manegold, Kolloid-Z. **42**, 97 (1927); **43**, 5 (1927).

[41]) Manegold und Solf, Kolloid-Z. **81**, 36 (1937).

[42]) Elford und Ferry, Brit. J. exp. Pathol. **16**, 1 (1935); Elford, Grabar und Ferry, ibid. **16**, 583 (1935).

*) Aus dem gleichen Grunde ist es also falsch, das Hohlraumvolumen aus dem Gewichtsunterschied zwischen dem im Wasser gequollenen und trockenen Filter zu bestimmen. Es erscheint vielmehr notwendig, diese Größe aus Filtervolumen, Filtergewicht und der pyknometrisch bestimmten Dichte des Filtermaterials zu ermitteln. Die Filterdicke läßt sich hierbei mikroskopisch oder unter Beachtung gewisser Vorsichtsmaßnahmen mit der Mikrometerschraube vermessen.

[43]) Manegold, Kolloid-Z. **81**, 269 (1937).

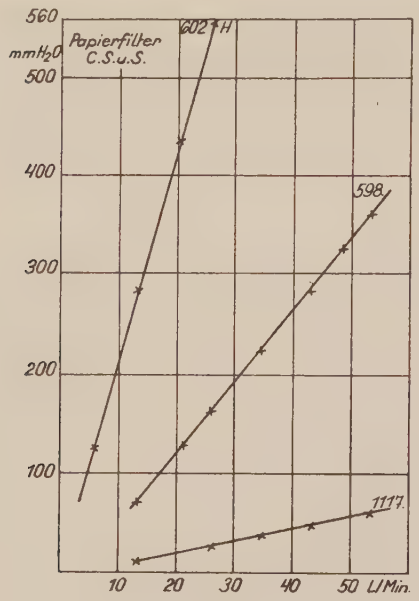


Fig. 3

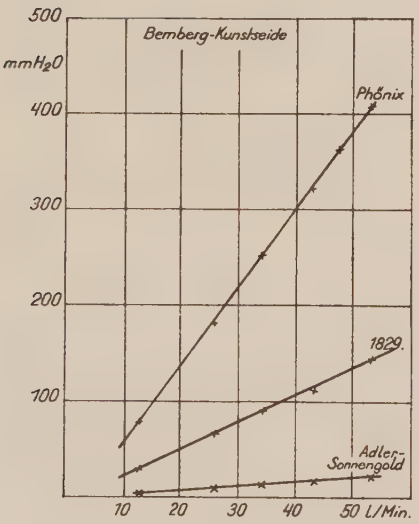


Fig. 4

Es sei schließlich hervorgehoben, daß — wie aus Tabelle II und III, Spalte 2 ersichtlich — sich die mittleren Porenweiten verschiedenster Filtermaterialien in einem Bereich von 0,5 bis 60 μ nach der angeführten Luftdurchlässigkeitsmethode gut reproduzierbar bestimmen ließen. In Spalte 4 der genannten Tabellen sind die zugehörigen Hohlraumvolumina wiedergegeben.

Abschließend sei betont, daß die Methode zur Bestimmung der Porenweite aus der Geschwindigkeit des kapillaren Aufstieges, wie sie von Goppelsroeder[44]) begründet und von Lucas[45]) weiter entwickelt wurde, nach Witzmann[7]) zu Absolutmessungen ungeeignet erscheint. Ebenso lassen sich gegen das Bechhold'sche Luftblasenverfahren[46]) schwerwiegende Bedenken erheben.

Neuerdings ist durch Adzumi[47]) eine Methode zur Schätzung von Porenweite und Porenzahl aus der Gasdurchlässigkeit nach Berechnungen von Sameshima[48]) vorgeschlagen worden. Ihre praktische Anwendungsmöglichkeit scheint allerdings noch nicht umfassend genug erwiesen zu sein.

Elementarvorgänge bei der Staub- und Nebelfiltration.

Im folgenden soll über den Einfluß von Teilchengröße und -bewegung (Strömungsbewegung, Sedimentation, Wärmebewegung) auf den Teilchentransport zur Porenwand sowie die Bedeutung der Prallwirkung des Teilchens auf die Bauelemente des Filters nach Versuchen von Witzmann[49]) berichtet werden.

Der Versuchsnebel, seine Darstellung und Charakterisierung.

Als Testnebel diente das Kondensationsaerosol des Farbstoffes Sudanrot G. Seine Darstellung geschieht nach einer von D. Beischer und A. Winkel[50]) beschriebenen Anordnung. Die für die Filtrationsversuche notwendigen Voraussetzungen sind an ihm weitestgehend erfüllt. Seine analytische Bestimmung läßt sich mit einem zweckentsprechend gebauten und von Witzmann[51]) beschriebenen Mikrokolorimeter ohne Schwierigkeiten durchführen. Wie aus ultramikroskopischen Messungen der Wärmebewegung hervorgeht, besitzt das Teilchengrößenspektrum des Aerosols ein ausgesprochenes Maximum beim Teilchenradius $\varrho = 0{,}12 \cdot 10^{-4}$ cm (siehe Fig. 11, Kurve 1). Es kann somit als nahezu gleichteilig bezeichnet werden. Nach dem Auszählverfahren läßt sich zeigen, daß seine Neigung zur Aggregation gering ist; die mittlere Teilchengröße bleibt während der jeweiligen Versuchsdauer praktisch konstant.

Aus Fig. 5 ist die zeitliche Abhängigkeit der reziproken Teilchenzahl zweier Sudanrot-G-Nebel etwa gleicher Anfangskonzentration ersichtlich. Es zeigt sich, daß die nach (XII) geforderte geradlinige Abhängigkeit gut erfüllt ist.

Im Auflichtmikroskop erweisen sich die Teilchen als erstarrte Flüssigkeitströpfchen von kugeliger Gestalt*). Ihre Oberfläche zeigt keine mikroskopische

[44]) Goppelsroeder, Verh. Naturforsch. Ges. Basel **19**, 2 (1907).

[45]) Lucas, Kolloid-Z. **21**, 105, 192 (1917); **25**, 95 (1918).

[46]) Bechhold, Z. physik. Chem. Abt. A **64**, 328 (1908).

[47]) H. Adzumi, Bull. chem. Soc. Japan **12**, 304 (1937). Vgl. G. Lochmann, Angew. Chem. **53**, 505 (1940).

[48]) J. Sameshima, Bull. chem. Soc. Japan **1**, 5. (1926).

[49]) Vgl. H. Witzmann, Z. Elektrochem. **46**, 313 (1940).

[50]) D. Beischer und A. Winkel, Z. physik. Chem., Abt. A **176**, 1 (1936).

[51]) H. Witzmann, Chem. Fabrik **12**, 332 (1939).

*) Da sie zunächst längere Zeit als unterkühlte Tröpfchen auftreten, wurde die Bezeichnung „Nebel" beibehalten.

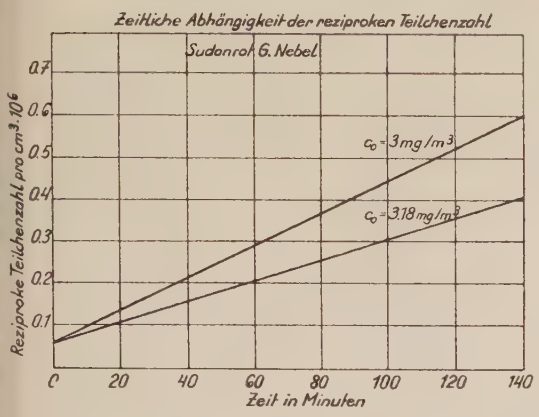


Fig. 5

Strukturierung und bedingt somit keine anormalen Sedimentationsverhältnisse. Die für kugelige Teilchen gültigen Bewegungsgleichungen der Mechanik lassen sich also ohne Einschränkung auf den Prüfnebel anwenden. Durch mikroskopische Betrachtung läßt sich feststellen, daß die Farbstoffteilchen sich durch ein hohes Benetzungsvermögen gegenüber der Filterfaser auszeichnen.

Die Filtrationsversuche an Mehrschichtenfiltern und ihre Ergebnisse.

Um den Verlauf der Filtration und die schichtenmäßige Verteilung der abgeschiedenen Nebelmenge innerhalb des Filterquerschnittes messend zu verfolgen, wurden Filtrationsversuche an Mehrschichtenfiltern vorgenommen, die in einfacher Weise aus mehreren Einzelfiltern gleicher Dicke sowie gleicher mittlerer Porenweite und Struktur zusammengestellt waren. Wie aus Porositätsmessungen[7]) hervorgeht, stellt ein solches Filterbündel ein einheitliches Filtersystem dar. Die Abnahmen wurden bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten mit Nebeln nahezu gleicher Anfangskonzentration durchgeführt, wobei die Versuchsdauer je nach der Strömungsgeschwindigkeit zwischen 5 und 20 Minuten lag. Anfangskonzentration und Abnahmezeit wurden so eingehalten, daß die Widerstandszunahme des Filters während des Versuches möglichst gering blieb. Auf diese Weise konnte die Abscheidung am Filter selbst — ohne wesentlichen Einfluß der filtrierenden Schicht — und unabhängig von etwaiger Verstopfung des Filters verfolgt werden. Die Filtrationsgeschwindigkeit ließ sich an einem geeichten Rotamesser nach Ltr./Min. einstellen, und die am Filter herrschende Druckdifferenz konnte an einem empfindlichen Manometer abgelesen werden. Diese Versuchsbedingungen wurden genau eingehalten. Nähere Angaben darüber sind zusammen mit einer Analysenreihe beispielsweise in Tabelle I wiedergegeben.

Zur Veranschaulichung der Ergebnisse finden sich in Fig. 6 (halblogarithmischer Maßstab) die jeweils vorhandenen Gesamtmengen in Abhängigkeit zur Zahl der Einzelfilter Z aufgetragen. Beträgt z. B. die Nebelmenge vor Eintritt in das Filterbündel a_1, so verbleibt zum Eintritt in das Restfilter die noch

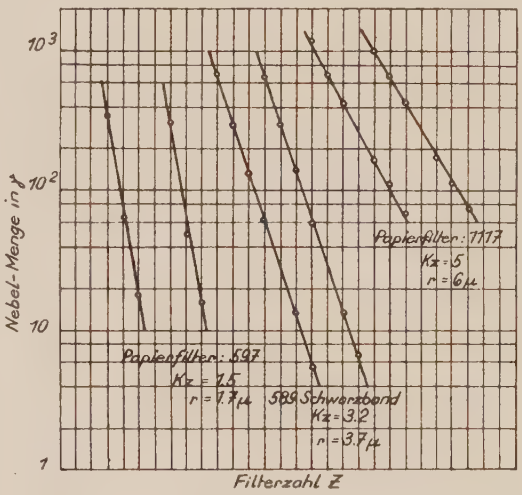


Fig. 6

Tabelle I. Filter 589 Schwarzband $r = 3{,}7 \cdot 10^{-4}$ cm; $d = 2{,}07 \cdot 10^{-2}$ cm.

Alter des Nebels: 10 Min.
Mittleres Teilchengewicht: $2{,}17 \cdot 10^{-15}$ g
Strömungsgeschwindigkeit: 40 Ltr./Min.
Abnahmezeit: 10 Min.
Gesamtabnahme: 400 Ltr.
Druckdifferenz: 45,6 cm H_2O

Filterbündel I	Nebelmenge in mg eingetreten	abgeschieden	Filterbündel II	Nebelmenge in mg eingetreten	abgeschieden
1	0,9305	0,532	1	0,9245	0,546
2	0,3985	0,246	2	0,3785	0,244
3	0,1525	0,083	3	0,1355	0,076
4	0,0695	0,036	4	0,0585	0,03
5	0,0335	0,017	5	0,0285	0,016
6	0,0165	0,009	6	0,0125	0,0075
Temmingpappe*)	0,0075	0,0075	Temmingpappe	0,005	0,005
$Kz = 3{,}1$ $K = 0{,}3215$ Adsorption des Einzelfilters 52,3 Proz.			$Kz = 3{,}1$ $K = 0{,}3215$ Adsorption des Einzelfilters 52,3 Proz.		

*) Temmingpappe: eine starke Filterpappe der Fa. Peter Temming A. G., Glückstadt, war zusätzlich angeordnet, um den von den Einzelfiltern nicht sorbierten Restnebel quantitativ abzuscheiden.

vorhandene Gesamtmenge: $a_2 = a_1 - p_1$, wenn p_1 im ersten Filterblättchen abgeschieden wurde; in das $n$te Filterblättchen wird daher die Menge

$$a_n = a_1 - (p_1 + p_2 + \cdots + p_{n-1})$$

gelangen. Wie aus Fig. 6 ersichtlich, ergibt sich eine geradlinige Abhängigkeit zwischen den analytisch bestimmten Nebelmengen und Z, woraus folgt, daß die Filtration in einem Z-Schichtenfilter einem einfachen Adsorptionsgesetz der allgemeinen Form:

$$a - p = a \cdot e^{-k \cdot Z} \qquad \text{(XXI)}$$

gehorcht.

Es besagt, daß die in eine beliebige Filterschicht gelangende Nebelmenge der wieder austretenden, nicht verschluckten Restnebelmenge verhältnisgleich ist. Das heißt aber, daß auch zwischen den in aufeinanderfolgenden Einzelschichten abgeschiedenen Nebelmengen und der jeweils noch vorhandenen Gesamtmenge Proportionalität besteht. Hierbei ist der Sorptionskoeffizient k der reziproke Wert derjenigen Zahl Z von Filtern, die durchströmt werden müssen, um die Nebelmenge a auf den $e$ten (2,718) Teil ihres Betrages herabzusetzen.

Die durch (XXI) wiedergegebene Gesetzmäßigkeit konnte durch neuere Untersuchungen von Born und Zimmer[52]) bestätigt werden. Die Autoren führten Filtrationsversuche mit Trikresylphosphatnebel an Filterkörpern aus einzelnen Kartonscheiben durch. Dem Nebel war „Radiophosphor" als Indikator zugesetzt worden. Nach der Filtration wurden den Kartonscheiben kreisrunde Stücke gleichen Durchmessers entnommen und die jeweils abgeschiedenen Nebelmengen durch Messung der β-Strahlenaktivität mit einem Geigerzählrohr festgestellt. Wird die vom Einzelfilter festgehaltene Schwebstoffmenge zur Reihennummer des Filters im halblogarithmischen Maßstab aufgetragen, so ergibt sich eine geradlinige Abhängigkeit.

Auch H. V. A. Briscoe[53]), der sich mit den Eigenschaften von kieselsäurehaltigen Stauben beschäftigte, konnte an einer mechanischen Staubabfangvorrichtung, die aus hintereinander geschalteten Einzelkammern bestand, ebenfalls feststellen, daß die graphische Darstellung des pro Kammer abgeschiedenen Staubgewichtes, bezogen auf die Zahl der Kammern, eine nahezu logarithmisch verlaufende Kurve gibt.

Wie aus Fig. 7 folgt, ließ sich das Filtrationsgesetz (XXI) auch an Filtern aus Kunstseide und Wäschestoff verschiedenster Porenweite und Struktur bestätigen. Fig. 6 und 7 gestatten ferner einen Vergleich des Filtrationsverlaufes an Zellulose- und Seidenfiltern abgestufter Porenweite. Man ersieht, daß durch wachsende r-Werte ein flacherer Kurvenverlauf bedingt wird. Porosität und Filterstruktur sind daher in erster Linie maßgebend für die Größe des Sorptionskoeffizienten k der untersuchten Filtersorte.

Geht man nun von e-Potenzen zu Potenzen der Basis 10 über, so erhält man analog zu (XXI):

$$a - p = a \cdot 10^{-k \,.\, Z \,.\, \log e}, \qquad \text{(XXIa)}$$

so daß

$$Z_{1/10} = \frac{1}{k \cdot 0{,}4343} \qquad \text{(XXIb)}$$

wird.

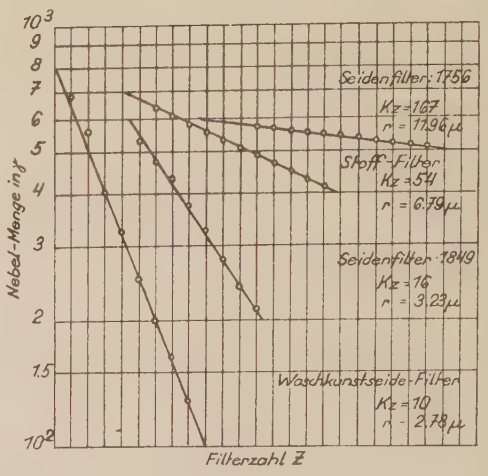


Fig. 7

Die so abgeleitete Zahl $Z_{1/10}$ haben wir als Filterkennzahl K_Z bezeichnet. Sie ist aus den Abfallkurven (vgl. Fig. 6) ohne weiteres abzulesen und gibt also jene Filterzahl an, die erforderlich ist, um die Konzentration der in einer beliebigen Filterschicht vorhandenen Menge eines bestimmten Testnebels auf den zehnten Teil ihres Betrages zu erniedrigen.

Die Filterkennzahl stellt somit neben dem mittleren Porenradius einen für jede Filtersorte höchst charakteristischen Wert dar. So sind, wie aus Fig. 6 zu ersehen ist, zum Beispiel etwa 3 Filter der Sorte 589 Schwarzband (Schleicher und Schüll) vom mittleren Porenradius $r = 3{,}7 \cdot 10^{-4}$ cm und der Dicke $d = 2{,}1 \cdot 10^{-2}$ cm notwendig, um die Konzentration des Prüfnebels von $10^3\,\gamma$ auf $10^2\,\gamma$ herabzusetzen. In ähnlicher Weise läßt sich jene Filterzahl angeben, die eine Nebelmenge gegebener Anfangskonzentration bis zu einer beliebigen geringeren Konzentration oder aber praktisch quantitativ abzuscheiden vermag.

Betrachtet man nun an Stelle eines Filterbündels aus gleichartigen Einzelfiltern der Blättchendicke d ein zusammenhängendes Stück einer homogenen Filtermasse der gleichen Porosität und Struktur, so ist die Dicke D einer bestimmten Filterschicht in cm, längs der die Anfangskonzentration auf den zehnten Teil herabsinkt, gegeben durch:

$$D = K_Z \cdot d. \qquad \text{(XXIc)}$$

Dieser Wert läßt sich natürlich auch aus einer Beziehung

$$a - p = a \cdot 10^{-\varkappa \,.\, D} \qquad \text{(XXId)}$$

berechnen, wobei $\varkappa$ der reziproke Wert derjenigen Schichtdicke D ist, bei der $a - p = {}^1/_{10}\,a$ wird.

In Tabelle II sind die K_Z-Werte sowie die zugehörigen Sorptionskoeffizienten k der untersuchten Papierfilter aufgeführt. Hiernach beträgt die Filterkennzahl für das weichste der genannten Zellulosefilter etwa 5; für das härteste Filter der Untersuchungsreihe liegt sie dagegen bei ungefähr 0,5. Spalte 7 enthält die für die einzelnen Filtersorten charakteristischen Prozentzahlen. Sie geben den gleichbleibenden Prozentsatz an, der von der jeweils noch vorhandenen Nebelmenge durch die aufeinander folgenden Filterschichten absorbiert wird.

[52]) H. Born und F. Zimmer, Naturwiss. **28**, 447 (1940); Gasmaske **12**, Heft 2, 1 (1940).

[53]) H. V. H. Briscoe, The Industrial Chemistry, **1939**, Dez. ogl. Chemiker-Ztg. **64**, 341 (1940).

Tabelle II. Papierfilter (Schleicher und Schüll).

Filtersorte		Mittlerer Porenradius $r \cdot 10^4$ cm des Filters	Filterdicke $d \cdot$ cm	We, effektives Hohlraumvolumen pro ccm Filtersubstanz	Kz	K	Prozent. Adsorption	$\sqrt{D} = \sqrt{Kz \cdot d}$
	1117	6	0,032	0,55	4,9	0,204	37,4	0,40
	1450	4	0,03	0,45	2,88	0,347	55,02	0,29
Schwarzband	589	3,7	0,021	0,47	3,28	0,304	50,36	0,26
Weißband	589	3,4	0,02	0,45	3,15	0,318	51,9	0,25
	598	2,9	0,034	0,42	1,47	0,68	79,1	0,23
	604	2,3	0,019	0,43	2,0	0,5	68,37	0,19
	595	2,2	0,019	0,47	1,9	0,527	70,28	0,19
	590	1,8	0,015	0,45	1,81	0,52	69,8	0,17
	597	1,7	0,016	0,38	1,57	0,638	76,58	0,16
hart	602	1,2	0,018	0,43	1,1	0,909	87,7	0,14
	566	0,9	0,024	0,36	0,59	1,69	97,96	0,12
Blauband	589	1,1	0,018	0,41	0,78	1,268	94,6	0,12
	507	0,7	0,012	0,32	0,71	1,398	96	0,09
extra hart	602	0,5	0,016	0,38	0,66	1,495	96,8	0,03

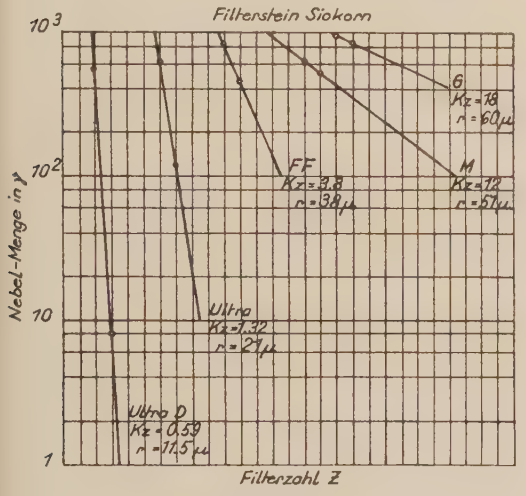


Fig. 8

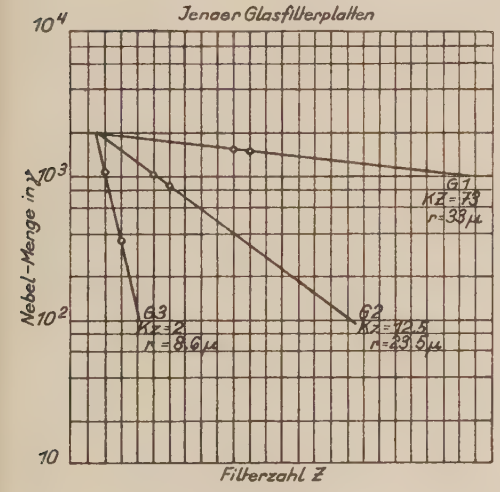


Fig. 9

Aus Fig. 8 und 9 ist ersichtlich, daß sich die gefundenen Gesetzmäßigkeiten auch auf die Filtration an Filtersteinen und Jenaer Glasfritten übertragen lassen. Bei Durchführung der Versuche wurde hierbei zur vollständigen Abscheidung des Restnebels ein Wattefilter hinter dem jeweiligen Versuchsfilter angeordnet, so daß sich die Prozentzahlen sowie die zugehörigen K_z-Werte aus der Analyse von Glas- und Wattefiltern bestimmen ließen. Die für Filtersteine und Jenaer Fritten aufgefundenen Resultate sind in Tabelle III, Spalte 5—7 aufgeführt.

Setzt man die Schichtdicken D verschiedener Filtersorten des gleichen Materials zu den zugehörigen mittleren Porenweiten in Beziehung, so kommt man zu einem zahlenmäßigen Zusammenhang zwischen den wichtigsten Filterkonstanten, nämlich dem Abfangvermögen und der mittleren Porenweite.

Zwischen den gefundenen $\sqrt{D}$-Werten (vgl. Tabelle II und III) und dem mittleren Porenradius ergibt sich nämlich, wie sich an Filtern abgestufter Porosität aus Zellulose und Kunstseide zeigen ließ, eine geradlinige Abhängigkeit, woraus folgt, daß D innerhalb eines größeren Porenbereiches dem Quadrat des mittleren Porenradius proportional ist (vgl. Fig. 10)*).

Somit besteht die empirisch gefundene Beziehung:

$$D = \text{konst.} \cdot r^2. \qquad \text{(XXII)}$$

Der Zusammenhang zwischen Porenradius und Schichtdicke D gestattet umgekehrt eine Berechnung des mittleren Porenradius aus den $\sqrt{D}$-Werten. Das Verfahren dürfte daher für die dispersoidanalytische Bestimmung von mittleren Porenradien nicht ohne Bedeutung sein, zumal ähnliche Versuche mit Hydrosolen bekannten Dispersitätsgrades wegen unübersichtlicher Nebenerscheinungen (Hydratation, Solvatation, Mitwirkung elektrischer Kräfte u. a. m.) häufig zu fehlerhaften Werten führen können.

*) Die Beziehung kann naturgemäß nur dann gelten, wenn die Teilchengröße klein gegenüber der mittleren Porenweite ist, so daß eine Verminderung des Porenquerschnittes durch abgeschiedene Teilchen ausgeschlossen bleibt. Da diese Bedingung für engporige Papierfilter nicht erfüllt ist, geht die Kurve (Fig. 10) nicht durch den Nullpunkt.

Tabelle III.

Filtersorte		Mittlerer Porenradius $r \cdot 10^4$ cm des Filters	Filterdicke $d \cdot$ cm	We, effektives Hohlraumvolumen pro ccm Filtersubstanz	Kz	K	Prozent. Adsorption	$\sqrt{D} = \sqrt{Kz \cdot d}$
Filtersteine (Filterwerk Meißen).								
Siokorn	GG	66	1,00	0,28	28,5 44,88	0,035 0,022	7,8*) 5	5,34 6,7
	M	51	1,01	0,26	9,174 14,48	0,109 0,069	22,2 14,7	3,04 3,82
	FF	38	1,01	0,25	3,693 4,817	0,272 0,208	46,4 38	1,93 2,24
Ultra	D	10—13	1,01	0,20	0,53	1,886	98,7	0,73
Diatom	GG	64	1,00	0,30	16,98 28,35	0,059 0,035	12,7 7,8	4,09 5,89
	M	35	1,02	0,27	2,684 4,03	0,373 0,248	57,6 43,5	1,65 2,24
	FF	22—25	1,02	0,25	0,978 1,521	1,022 0,658	90,5 78	0,99 1,24
Ultra	D	8,7	0,98	0,18	0,55	1,824	98,5	0,72
Schott'sche Fritten.								
Glasfritte	1	32,84	0,5	0,135	73	0,013	3,1	6,04
Glasfritte	2	23,63	0,47	0,103	13,58	0,074	15,6	2,52
Glasfritte	3	8,61	0,5	0,095	2,70	0,370	57,3	1,16

*) Da Filtersteine nach wiederholtem Gebrauch häufig eine scheinbare Vergrößerung der Porosität zeigen, streuen die aufgefundenen Prozentzahlen erheblich. Daher wurden in diesem Fall die ermittelten Grenzwerte angegeben.

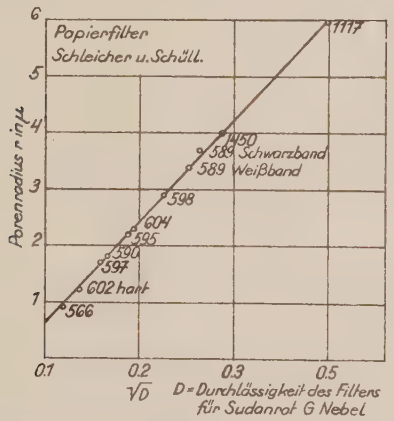


Fig. 10

Aus der Neigung der Geraden zur Abszisse (Fig. 10) ist die Abhängigkeit des Abscheidungvermögens von den Oberflächeneigenschaften des Filtermaterials zu ersehen. Die Abscheidung an der Porenwand wird bekanntlich in hohem Maße von diesen Eigenschaften, insbesondere von der Art der Bindung des Teilchens zur Filterfaser bestimmt. Nebeltröpfchen sollten daher die Faser gut benetzen, um von ihr vollständig aufgesaugt zu werden; dagegen werden sie bei nur geringem Benetzungsvermögen wieder abprallen oder nur locker haften bleiben. Zur Filtration fester Schwebstoffteilchen erscheint Material mit rauher, möglichst verzahnter Oberflächenbeschaffenheit besonders geeignet. Durch diese Struktur ist bekanntlich eine Reihe von natürlichen Fasern ausgezeichnet.

Die Abscheidung des Einzelteilchens durch die Wärmebewegung.

Nach früheren, insbesondere von Engelhard[54]) entwickelten Vorstellungen wurde die Abscheidung von Schwebstoffen an Atemfiltern, die nach dem Prinzip des Mehrschichtenfilters aufgebaut sind, mit den Anschauungen über die Gasabsorption verglichen, das heißt, es wurde die Wärmebewegung der Filtration von feinstteiligen Nebeln zugrunde gelegt. Sie müßte also die Zuführung der Teilchen zur Faseroberfläche bewirken.

Zur Klärung dieser Frage wurde die Abhängigkeit der Teilchengröße für die Aerosolfiltration insofern experimentell geprüft, als das Teilchengrößenspektrum des Versuchsnebels sowie des nach der Filtration verbliebenen Restnebels aufgestellt wurde. Daher sind in einer zweckentsprechenden Versuchsanordnung an zwei Ultramikroskopen zu gleicher Zeit Messungen der Wärmebewegung beider Nebel vorgenommen worden.

Aus Fig. 11 (Kurve 1 und 2) ist ersichtlich, daß durch Filtration eine deutliche Verschiebung von Teilchen mit niedrigeren Werten von $\overline{x^2}$, also größeren Teilchen (Kurve 1) zu solchen mit höheren $\overline{x^2}$-Werten, somit kleineren Teilchen (Kurve 2) eingetreten ist (Filter: 589 Schwarzband). Die nichtfiltrierten Nebel-

[54]) Engelhard, Z. Elektrochem. **31**, 590 (1925).

teilchen besitzen mithin in ihrer Gesamtheit eine weit geringere Beweglichkeit, wogegen sich die Teilchen des nach der Filtration verbliebenen Restnebels durch eine lebhaftere Wärmebewegung auszeichnen. Hieraus folgt grundlegend, daß die gröberen Nebelteilchen im Filter bevorzugt festgehalten werden, während die kleineren eine nur geringe Abscheidung erfahren. Es erfolgt somit eine Sichtung des Nebels zugunsten der kleineren Teilchen; den kleinsten Teilchen kommt daher der größte Filterdurchschlag zu, woraus sich wiederum ergibt, daß der Teilchentransport zur Porenwandung in erster Linie auf Kosten der Strömungsbewegung geschehen muß, während der Wärmebewegung nur untergeordnete Bedeutung zuzuschreiben ist.

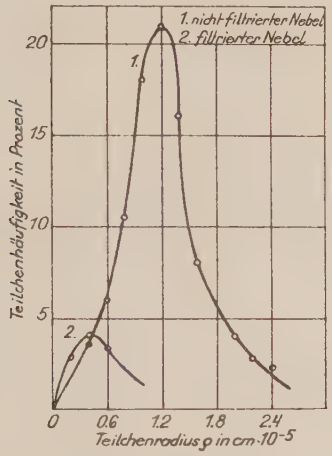


Fig. 11

Um nun näheres über den Einfluß der Wärmebewegung auf die Aerosolfiltration aussagen zu können, wurden die Verweilzeiten des Nebels im jeweiligen Versuchsfilter (bezogen auf die Filterdicke d und die Strömungsgeschwindigkeit im Filter v) zur Teilchenbeweglichkeit in Beziehung gesetzt und hieraus der wahrscheinlichste Abscheidungsgrund berechnet.

Betrachtet man beispielsweise eines der häufigst vorkommenden Teilchen (vgl. Fig. 11) vom Radius $\varrho = 1 \cdot 10^{-5}$ cm, so errechnet sich für das Filter 1450 (mittlerer Porenradius $r = 4\,\mu$) Filterdicke $d = 0{,}03$ cm; (Gesamthohlraumvolumen des Filters $Wg = 0{,}513$ cm) bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 10 Ltr./Min. (50 Ltr./Min.) eine Verweilzeit von $3{,}08 \cdot 10^{-3}$ sec ($0{,}615 \cdot 10^{-3}$ sec); dieser Verweilzeit entspricht eine mittlere Verschiebung des Teilchens von $0{,}84 \cdot 10^{-4}$ cm ($0{,}38 \cdot 10^{-4}$ cm).

Bezieht man sich auf den Wert für die kleinere Strömungsgeschwindigkeit, so würde bei Berücksichtigung des Teilchenvolumens ($\varrho = 0{,}1\,\mu$) in einer Entfernung y des Teilchenmittelpunktes von der Porenwandung von $0{,}84\,\mu + 0{,}1\,\mu = 0{,}94\,\mu$ noch gerade für dieses Teilchen die Möglichkeit bestehen, zur Kapillarwand zu gelangen. Diese Grenzbedingung würde bei einseitiger Teilchenbewegung in Wandrichtung für alle in der flächenhaft betrachteten Wirkungssphäre $\pi[r^2 - (r-y)^2]$ enthaltenen Teilchen erfüllt sein; das sind $\frac{r^2 - (r-y)^2 \cdot 100 \text{ Proz.}}{r^2}$ der im gesamten Porenquerschnitt enthaltenen Teilchen, und in unserem Falle 47,7 Proz.

Da die Wärmebewegung allseitig erfolgt, so ist für die errechnete Teilchenzahl eine hundertprozentige Wahrscheinlichkeit der Berührung mit der Kapillarwand naturgemäß keineswegs gegeben. Diese Möglichkeit besteht nur für jene Teilchen, die die Porenwand bereits bei ihrem Eintritt in die Pore berühren. Für die übrigen Teilchen der Wirkungssphäre liegt — wie sich aus einer Überschlagsrechnung nach einer einfachen Tangensfunktion zeigen läß — die Wahrscheinlichkeit, zur Porenwand zu gelangen, je nach der Entfernung des Teilchens, zwischen 50 und 0 Proz. Diese prozentuale Abnahme ist nun nicht geradlinig; sie erfolgt vielmehr nach der angeführten trigonometrischen Funktion viel rascher, so daß der wahrscheinlichste Mittelwert etwa 3,9 Proz. der in der Wirkungssphäre enthaltenen Teilchen beträgt. Es können also in Wirklichkeit nur 1,86 Proz. aller im Porenquerschnitt vorhandenen Teilchen durch den Einfluß der Wärmebewegung zur Abscheidung gelangen. Bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 50 Ltr./Min. ist der Abscheidungsgrad entsprechend niedriger, und zwar 0,95 Proz.

Die prozentuale Adsorption des Filters 1450 war nach früheren Versuchen gegenüber dem Sudanrot G-Nebel zu 55 Proz. bestimmt worden (vgl. Tabelle II, Spalte 7). Aus dieser viel höheren Prozentzahl folgt also eindeutig, daß der Wärmebewegung nur ein unwesentlicher Anteil an der Schwebstoffiltration zukommen kann. Die Verweilzeit ist zu kurz und die Beweglichkeit der Teilchen erscheint viel zu gering, um sie häufig genug mit den Wänden und Fasern des Filters in Berührung zu bringen.

Ausschlaggebend für die Abscheidung ist vielmehr die Strömungsbewegung im Filter und der sich beim Aufprall des Teilchens auf Filterfaser oder -korn ergebende Pralleffekt. Die Größe der Prallwirkung ist nun wegen der schwer bestimmbaren Formen von Faser und Korn, die ja keineswegs definierte Körper darstellen, rechnerisch nicht einfach zu verfolgen. Sell[23]) hat daher die Bauelemente der Filter auf einfache Profilkörper, wie Kugel, Zylinder u. a. m., zurückgeführt und die Staubabscheidung gröberer Teilchen an zylindrischen und kugelförmigen Flächen theoretisch wie experimentell überprüft. Ähnliche Betrachtungen wurden von Albrecht[24]) angestellt.

Im folgenden seien die Vorstellungen dieser Autoren kurz besprochen und auf die Filtration des Prüfnebels übertragen.

Mechanische Abscheidung des Einzelteilchens durch Sedimentation, Ausschleuderung und Aufprall.

Nach der dynamischen Grundgleichung:

$$K = m \cdot \frac{dv}{dt}, \qquad \text{(XXIII)}$$

worin K die Resultierende aller auf das Teilchen wirkender Kräfte einschließlich des Luftwiderstandes, m die Teilchenmasse und $\frac{dv}{dt}$ die Beschleunigung ist, folgt unter Berücksichtigung des Stokes'schen Widerstandsgesetzes:

$$w = 6\pi \cdot \varrho \cdot y \cdot v \qquad \text{(XXIV)}$$

$$\text{bei } a = 6 \cdot \pi \cdot \varrho \cdot \eta, \qquad \text{(XXIVa)}$$

ϱ = Teilchenhalbmesser; η = Zähigkeit des Gases im

cm g sec System; aus (XXIII) für $t = \infty$ oder $v_x = 0$ der Grenzwert des Weges in der x-Richtung:

$$x_\infty = \frac{m}{a} \cdot v_0, \qquad \text{(XXV)}$$

wo x_∞ als Bremsweg bezeichnet wird. Bei der Anfangsgeschwindigkeit v_0 schreitet das Teilchen höchstens um x_∞ in der Einschußrichtung fort, bis seine Einschußenergie durch den Luftwiderstand verbraucht ist.

Nun ist nach dem Stokes'schen Gesetz die Sedimentationsgeschwindigkeit

$$v_S = \frac{m \cdot g}{a}, \qquad \text{(XXVI)}$$

so daß sich der Bremsweg aus Sedimentations- und Strömungsgeschwindigkeit ohne weiteres angeben läßt. Es ist also:

$$x_\infty = \frac{v_S \cdot v}{g}. \qquad \text{(XXVII)}$$

Dieser Ausdruck spielt bei den später folgenden Berechnungen eine wichtige Rolle.

Der relative Entstaubungsgrad.

Betrachtet man z. B. (Fig. 12) einen zylindrischen Prallkörper vom Durchmesser q, ferner die Teilchenbahnen für einen gegebenen Teilchenradius (Teilchendichte und Strömungsgeschwindigkeit als bekannt vorausgesetzt), so erkennt man, daß nur ein Teil der ankommenden Teilchen auf den Zylinder auftrifft, die übrigen aber seitlich vorbeiströmen. Aus dem Verlauf der Stromlinien folgt weiter, daß die schweren Schwebstoffteilchen (gestrichelt gezeichnet) gegenüber den leichteren Molekülen des Trägergases (dünn ausgezogen) in ihrer Bewegung zurückbleiben.

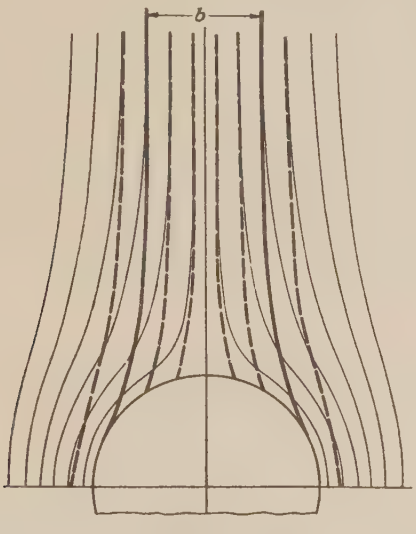


Fig. 12

Für die Gasmoleküle bildet sich an der Vorderseite des Zylinders ein Stau, der von den Schwebstoffteilchen durchschlagen wird, so daß sie zur Oberfläche des Profilkörpers gelangen können. Diejenigen Teilchenbahnen, die den Zylinder gerade noch berühren, bezeichnet man als Grenzbahnen. Der Abstand dieser Grenzbahnen in einer Entfernung vom Zylinder, wo sie noch parallel sind (b), dividiert durch q ergibt den relativen Entstaubungsgrad

$$\varepsilon = \frac{b}{q}. \qquad \text{(XXVIII)}$$

Der Entstaubungsgrad läßt sich nun für verschiedene Körperformen unter Berücksichtigung von Teilchengröße, -dichte und Strömungsgeschwindigkeit bestimmen. Da der Bremsweg x_∞ alle unabhängig Veränderlichen bis auf die Ausdehnung des fraglichen Profils enthält, führten Sell[23]) und Albrecht[24]) zur Vereinfachung eine dimensionslose Kennzahl ϑ ein. Der Entstaubungsgrad für ein gegebenes Profil ist alsdann nur von ihr abhängig; demzufolge gilt:

$$\vartheta = \frac{x_\infty}{q}. \qquad \text{(XXIX)}$$

ϑ ist nun ebenso wie x_∞ der Fallgeschwindigkeit v_S proportional und wird in der allgemeinsten Form geschrieben:

$$\vartheta = \frac{v_S \cdot v}{q \cdot g}. \qquad \text{(XXX)}$$

Aus (XXX) ist ersichtlich, daß die Entstaubung um so günstiger wird, je größer der Teilchenradius und die Strömungsgeschwindigkeit und je kleiner die Abmessungen des Profilkörpers, also etwa der Filterfaser sind.

Zwischen Kennzahl und Entstaubungsgrad besteht nach Sell die Beziehung

$$\varepsilon = C \cdot \vartheta, \qquad \text{(XXXI)}$$

worin C einen Proportionalitätsfaktor darstellt. Für kleine Werte ist $C_{Zylinder} = 1{,}4$ und $C_{Kugel} = 0{,}63$, wobei der Kreiszylinder den günstigeren Entstaubungsgrad besitzt.

Bei Übertragung der Sell'schen Vorstellungen auf die Abscheidung des Prüfnebels an Jenaer Glasfiltern war nun unter Annahme vereinfachter Bedingungen eine befriedigende Übereinstimmung der berechneten mit den früher gefundenen prozentualen Abscheidungsgraden festzustellen.

Die Bauelemente der Fritten wurden hierbei als kugelförmige Profilkörper betrachtet. Der häufigste maximale Durchmesser wurde aus der Siebanalyse bestimmt, und zwar ergab sich für die Fritten G 1 und G 2 in jeweils verschiedenen Gewichtsverhältnissen $q_1 = 144\,\mu$ und $q_2 = 100\,\mu$; für G 3 $q_3 = 77\,\mu$. Für diese Korndurchmesser wurden für ein Nebelteilchen vom Radius $\varrho = 1 \cdot 10^{-5}$ cm bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten unter Berücksichtigung der Filterdimensionen und des Hohlraumvolumens die Kennziffern ϑ nach (XXVII) und (XXIX) und hieraus ε nach (XXXI) berechnet. Nähere Versuchsergebnisse gehen aus Tabelle IV hervor, wobei ferner ein Vergleich zwischen den gefundenen und den an verschiedenen Fritten für eine Strömungsgeschwindigkeit von 40 Ltr./Min. berechneten Abscheidungsgraden möglich ist. Diese Zahlen stimmen mit den früher gefundenen Absorptionswerten für das Jenaer Glasfilter G_1 gut überein. Für G_2 und G_3 sind die berechneten Werte zwar niedriger als die gefundenen Absorptionswerte, die Übereinstimmung ist jedoch größenordnungsgemäß noch befriedigend, wobei zu berücksichtigen ist, daß für ϱ-Werte $> 1 \cdot 10^{-5}$ (vgl. Fig. 11) entsprechend höhere ε-Werte folgen müssen. In ähnlicher Weise wurde die Berechnung am Papierfilter 1450 (Schleicher und Schüll) durchgeführt. Die Zellulosefasern wurden als zylindrische Profilkörper angenommen, ihr Durchmesser betrug nach

Tabelle IV. Entstaubungsgrad für Jenaer Glasfilter und Sudanrot G Nebel.

Fritten	Maximaler Korndurchmesser gefunden in cm	Zahl der hintereinander liegenden Einzelkörner	für $v = 1$ cm/sec $\varrho = 1 \cdot 10^{-5}$ cm	ε berechnet $\varrho = 1 \cdot 10^{-5}$ cm Strömungsgeschwindigkeit 40 Ltr./Min.	ε gefunden
G_1	$1{,}44 \cdot 10^{-2}$	38	$1{,}07 \cdot 10^{-5}$	0,054	0,02—0,04
	$1 \cdot 10^{-2}$	55	$1{,}54 \cdot 10^{-5}$	0,116	
G_2	$1{,}44 \cdot 10^{-2}$	36	$1{,}07 \cdot 10^{-5}$	0,07	0,12—0,16
	$1 \cdot 10^{-2}$	53	$1{,}54 \cdot 10^{-5}$	0,148	
G_3	$0{,}77 \cdot 10^{-2}$	73	$1{,}98 \cdot 10^{-5}$	0,32	0,54—0,58

mikroskopischen Feststellungen im Durchschnitt $q = 20\,\mu$. Da die Filterdicke $h = 0{,}03$ cm ist, sind zirka 15 hintereinander liegende Faserschichten zu erwarten. Es besteht also die Wahrscheinlichkeit, daß sich der Abscheidungsvorgang 15mal hintereinander wiederholen wird. Hierbei wurde der theoretische Vergleichswert zu etwa 40 Proz. errechnet, während das experimentell bestimmte Abscheidungsvermögen des Filters 1450 früher zu 55 Proz. gefunden wurde.

Wenn bei den angeführten Beispielen die Prozentzahlen nur größenordnungsmäßig erreicht wurden, so ist zu bedenken, daß die Rechnung nur mit den häufigsten Korngrößen bzw. dem maximalen Faserdurchmesser durchgeführt wurde. Bei einer statistischen Berechnung müßten neben dem Teilchengrößenspektrum des Versuchsnebels auch die aus der Siebanalyse ermittelten kleineren Korngrößen beachtet werden. Die mittleren ε-Werte würden alsdann höher liegen und eine bessere prozentuale Übereinstimmung mit den experimentellen Resultaten ergeben. Bei den Papierfiltern ist zu bemerken, daß sich die Faser häufig verdrillt im Filter vorfindet, wodurch ein geringerer Querschnitt bedingt ist. ε berechnet würde unter Berücksichtigung dieser Verhältnisse auch hier dem gefundenen Zahlenwert näherkommen.

Doch bereits aus den wenigen angeführten Beispielen ist die beherrschende Bedeutung der Strömungsbewegung für die Aerosolfiltration klar zu ersehen. Im Gegensatz zu den älteren Vorstellungen hat man daher der Ausschleuderung des Teilchens und dem Pralleffekt an der Porenwandung den Hauptanteil bei der Schwebstoffabscheidung an Trockenfiltern zuzuschreiben.

Schließlich könnte man daran denken, die am System Trockenfilter—Aerosol gefundenen Gesetzmäßigkeiten auf die Filtration verdünnter Suspensionen zu übertragen. Wie mehrfach hervorgehoben, spielen an der Grenzfläche fest—gasförmig Vorgänge, die die Untersuchung in flüssigen Medien häufig unübersichtlich gestalten, wie Adsorption, Quellung und Solvatation, keine wesentliche Rolle.

Aus den Resultaten ergeben sich ferner praktische Folgerungen sowie Möglichkeiten zu weiteren Untersuchungen. Erstrebenswert erscheint insbesondere eine Verbesserung der Aerosolfiltration durch Leistungssteigerung bei gleichzeitiger Verminderung des Filterwiderstandes. Voraussetzung hierfür ist eine möglichst weitgehende Anpassung der Porenweite an die Teilchengröße des Filtergutes. So wären auch an heterodispersen Systemen durch Spezialfilter aus Stufenfiltern angepaßter Porenweite günstigere Resultate bei gleichzeitiger Herabsetzung des Filterwiderstandes zu erwarten (fraktionierte Filtration). Das Studium der Methoden zur Teilchengrößenermittlung und Bestimmung von Porenweite und Filterstruktur verdient in diesem Zusammenhang erhöhte Aufmerksamkeit.

Auch ist eine theoretische Übertragung der an isodispersen Systemen gefundenen Gesetzmäßigkeiten auf ungleichteilige Gaskolloide sowie der Abscheidungsgrade unter Berücksichtigung der Teilchengrößencharakteristik denkbar.

Eine Steigerung der Filtrationsleistung wäre ferner durch Verringerung der mittleren Faserdicke des Filtermaterials zu verwirklichen. Wesentlich erscheint hier vor allem eine bessere Ausnutzung der beteiligten Oberflächenkräfte. Elektronenoptische Untersuchungen über Struktur und Oberfläche von Aerosolteilchen wie Filterelementen würden bei dieser Fragestellung weiterhelfen. Auch die Mitwirkung elektrischer Kräfte und Oberflächenladungen scheint noch nicht erschöpfend genug untersucht zu sein. Hierbei sei auf die Elektretfilter hingewiesen.

Schließlich sind die Grundgesetze und Bewegungsvorgänge, die mit der Teilchenabscheidung zusammenhängen, weiter experimentell zu prüfen und auch auf unregelmäßig gestaltete Teilchen zu beziehen. Dabei wird der Einfluß der Teilchenausschleuderung aus rotierenden Systemen auf den Filtrationsvorgang zu berücksichtigen sein. Es ist zu erwarten, daß sich auf diesen Grundlagen eine allgemein gültige Theorie der Filtration aufbauen läßt.

* * *

Herrn Prof. Dr. P. A. Thiessen, Direktor des Kaiser-Wilhelm-Institutes für physikalische Chemie und Elektrochemie, danke ich für das dieser Arbeit entgegengebrachte Interesse. Zu besonderem Dank bin ich Herrn Prof. Dr. A. Winkel für wertvolle Hinweise und Diskussionen verpflichtet. Herr W. Helbig hat mich bei der Durchführung der Versuche in dankenswerter Weise unterstützt. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft ermöglichte die Untersuchung durch Bereitstellung von Hilfsmitteln.

Referate.

I. Grenzschichtforschung

(Physik und Chemie der Grenzschichten, Kapillarität, Adsorption, heterogene Katalyse usw).

Shun-Jiyima-Tokyo, Univ., Chem. Lab., **Eine Notiz über die Adsorption von Wasserstoff auf reduziertem Nickel.** (Rev. physic. Chem. Japan **14**, 128, 1940.)

Wird die vollständige Reduktion des Nickels bei höherer Temperatur durchgeführt, so vermindert sich die aktivierte Adsorption sehr viel mehr als die durch van der Waals'sche Kräfte. Auf letztere ist die Adsorption bei — 183° C fast ausschließlich zurückzuführen. R. E. Lg.

Moyer, L. S., und M. H. Gorin-Minneapolis, **Elektrokinetische Betrachtungen in der Oberflächenchemie, IX.** (J. biol. Chemistry **133**, 605, 1940.)

Die Proteine des Pferdeserums werden von Quarz verschieden adsorbiert: Albumin A stärker als Albumin B und Globulin, welch letztere sich etwa gleich verhalten. Albumin A kann die vorher adsorbierten anderen verdrängen. [Beziehungen zur Silikosefrage? Ref.]

Von Kollodium wird Globulin stärker adsorbiert als die Albumine. R. E. Lg.

II. Film- und Fadenforschung

(einschl. lamellar- und fibrillardisperser Systeme.)

Tatiiri, A., **Eine Untersuchung über monomolekulare Schichten von Estern zyklischer Verbindungen.** (J. chem. Soc. Japan **60**, 442, 1939.)

Die Ableitungen über die Orientierung von Molekülen aliphatischer Ester unter einer Wasserfläche, welche N. K. Adam (1926) sowie Alexander und Schulman (1937) angegeben haben, sind auch hier gültig. R. E. Lg.

Asai, T.-Tokyo, **Untersuchungen über die Photoleitfähigkeit von Halbleiterschichten einiger Sulfide und Selenide von Schwermetallen. I, II.** (Bull. Inst. physic. chem. Res., Tokyo **19**, 1 und 4, 1940.)

Mit dem Wachsen der Kristallite wächst die Photoleitfähigkeit und sinkt der Dunkelwiderstand. Das wird besonders am ThS mikroskopisch verfolgt. R. E. Lg.

III. Kolloidforschung.

Yagi, S.-Kyoto, Lab. of physic. Chem., **Bildung des Silberhydrosols durch Licht.** (Rev. physic. Chem. Japan **14**, 115, 1940.)

S. Horiba und S. Chin (ebenda **2**, 49, 1928) hatten festgestellt, daß bei Belichtung einer sehr verdünnten Mischung von $AgNO_3$ und gewöhnlicher Gelatine ein gelbes bis rotbraunes Ag-Sol entsteht. Nach Reinigung der Gelatine bleibt dieses aus. Eine kleine Verunreinigung durch ein Chlorid ist dazu notwendig.

Diese Erscheinung wird hier quantitativ untersucht. Die Gelatine wird mit destilliertem und Leitfähigkeitswasser mehrfach ausgelaugt. Die Mischung mit reinstem $AgNO_3$, welche bei Belichtung keine Bildung von Ag-Sol zeigt, wird dazu veranlaßt, wenn man Spuren von löslichen Cl-, Br- oder J-Verbindungen zufügt. Die Gelatine wirkt nur als Schutzkolloid für das entstehende Ag [auch für das Silberhalogenid]. Bei ihrer Abwesenheit entsteht nur ein geringer grauer Niederschlag. Die auch von den erstgenannten Verff. angenommene katalytische Wirkung des Cl^- wird gedeutet: Das bei Belichtung des AgCl freiwerdende elementare Cl geht in Berührung mit Gelatine in Cl^- über, das mit Ag^+ sich zu neuem AgCl verbindet, das wieder der Photolyse ausgesetzt ist. [Es steckt darin auch eine Deutung der Auskopierschichten. Ref.] R. E. Lg.

Yamakita, I.-Kyoto, Inst. f. chem. Res., **Untersuchungen über Organosole. I. Das Gel aus Kadmiumoleat-Oleinsäure-Lösung.** (Rev. physic. Chem. Japan **14**, 146, 1940.)

Die Schüler von S. Horiba haben in den letzten Jahren eine ganze Reihe von Veröffentlichungen und Patenten herausgebracht über die Herstellung von Medikamenten und Malfarben aus dispergierten Metallen oder Salzen in Ölen und Fetten. Die Zerteilung wurde mechanisch mit der Kolloidmühle herbeigeführt.

Ein so hergestelltes Gel von Kadmiumoleat in Ölsäure zeigt bei der ultramikroskopischen Untersuchung Faserstruktur. Die Schnelligkeit der Gelatinierung wird gemessen durch Beobachtung der Änderung der DEK. R. E. Lg.

Mikhalev, P. F., A. A. Ulyanov und F. M. Shemiakin-Moskau, **Einfluß von Strahlungen während der Korrosion von Metallen auf die Zerstörung periodischer Niederschläge von $Ag_2Cr_2O_7$ in Gelatine.** (C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS. **25**, 32, 1939.)

Ulyanov (ebenda **16**, 205, 1937) hatte photographisch eine „unsichtbare Strahlung" bei der Korrosion von Al, Mg und einigen anderen Metallen nachzuweisen geglaubt. Einer solchen wird hier auch das Ausbleiben oder die Störung der Silberchromat-Ringe zugeschrieben. [In beiden Fällen wäre unbedingt auch der Russell-Effekt zu berücksichtigen, d. h. die Bildung von H_2O_2 beim Angriff von Wasser auf jene Metalle. Ref.] R. E. Lg.

Shemiakin, F. M., und P. F. Mikhalev-Moskau, **Über die Theorie der Liesegang-Ringe.** (C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS. **25**, 201, 1939.)

Da mehrere Forscher das Auftreten von Strahlungen bei Kristallisationen und Koagulationen festgestellt haben, und da anderseits C. V. Raman (1938) auf Interferenzen bei $Ag_2Cr_2O_7$-Ringen hinwies, die denen beim Licht vergleichbar seien, wird die Arbeitshypothese aufgestellt, daß es sich bei jenen Ringen um das Ergebnis stehender elektromagnetischer Wellen handele. R. E. Lg.

Stewart, G. W., D. O. Holland und L. M. Reynolds-Iowa City, Univ., **Richtung von flüssigen Kristallen durch Wärmeleitung.** (Physic. Rev. [2] **58**, 174, 1940.)

Als solche wird die Tatsache gedeutet, daß in einer vertikalen Kapillare sich die Kriställchen von

p-Azooxyanisol bei der röntgenographischen Untersuchung als horizontal geordnet erweisen, wenn in der Kapillare von unten nach oben ein Wärmegefälle von 1 bis 2° C je cm hergestellt wurde. [Oder bilden sich hier Schichtungen nach Uri Lloyd aus? Ref.] R. E. Lg.

IV. Methoden, Apparate und Analyse.

Takeuti, T., **Möglichkeit der Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit von Gasen mit der Wilson-Kammer.** (Bull. Tokyo Univ. Eng. **9**, 186, 1940.)

Das Verschwinden der Tröpfchen dient dabei als Indikator. R. E. Lg.

Akamatu, H., **Über die Messung einer kleinen Menge von Stoffen, die an der Grenzfläche Fest-Flüssig adsorbiert sind.** (J. chem. Soc. Japan **61**, 470, 1940.)

Bestimmung der Konzentrationen mittels des Schwimmer-Verfahrens vor und nach der Mischung. R. E. Lg.

V. Mineralogie und Agrikulturchemie.

Golusda, G.-Kiel, Mineral. Inst., **Zur Rekristallisationsfrage in der Petrographie nebst einem experimentellen Beitrag zur Rekristallisation von Steinsalz, Sylvin und Anhydrit.** (Dissert. Kiel 1939.)

Röntgenbestrahlung bewirkt eine Violblaufärbung des Sylvin-Preßkörpers, die noch unbeständiger ist als die gelbe bis braune Färbung des Steinsalz-Preßkörpers. Die Dauer und Beständigkeit der Farbe ist abhängig vom Grad der Verformung. Rekristallisation bedingt keine Änderung der Farbe. — Anhydrit verfärbt sich nicht. R. E. Lg.

Leonhardt, M.-Kiel, Mineral. Inst., **Zur Methodik der bodenkundlichen Forschung.** (Deutsche Erneuerung, Sonderheft „Unsere Kolonien" **1941**, 83.)

Das röntgenoptische Pulververfahren, welches Leonhardt 1923 in Gemeinschaft mit Rinne ausgearbeitet hat, erlangte große Bedeutung für die Identifizierung der Bodenbestandteile. Er nennt auch die Grenzen des Verfahrens: „Steigt man zu immer geringeren Partikelgrößen herab, so steht man bald vor der Alternative, ob man es dann noch mit winzig kleinen Teilchen unechter Kolloide [gemeint sind Kristallite] zu tun hat oder mit Mischungen echter Gele. Beide Möglichkeiten führen nämlich zum Ausbleiben des Röntgeninterferenzbildes." Er weist hin auf Vageler's Untersuchungen subtropischer Böden und deutet an, daß man hier ohne besondere kolloidchemische Untersuchungsverfahren nicht durchkommt. R. E. Lg.

Schalén, C.-Uppsala, Observatoire, **Die festen Teilchen des (kosmischen) Zwischenraums.** (Scientia **35**, 1, 1941.)

Aus dem optischen Verhalten wird geschlossen, daß die Materie im Raum zwischen den Sternen aus Teilchen von vorwiegend 0,1 μ Durchmesser bestehen. Sie sind wohl meist metallisch. Bei dieser Größenordnung ist eine maximale Sonderung durch den Strahlungsdruck zu erwarten. Auch als Baustein der kosmischen Nebel haben Henyey und Greenstein metallische Teilchen kolloider Größenordnung angenommen. R. E. Lg.

VI. Biochemie und Medizin.

Druckrey, H., und R. v. Goeldel-Berlin, Pharmakol. Inst., **Verkürzung der Blutgerinnung durch Oxalat.** (Klin. Wschr. **19**, 480, 1940.)

Die von A. Steinberg (1939) angegebene Verkürzung der Blutgerinnungszeit durch kleine intravenöse Oxalatgaben läßt sich beim Hunde tatsächlich nachweisen. Sie übersteigt aber gewöhnlich nicht mehr als 25 Proz. — Kaninchen sind zu dieser Untersuchung ungeeignet. R. E. Lg.

Huf, E.-Wuppertal, I. G., **Die Stellung der Zelle im Stoffaustausch mit der Umgebung und das Problem der gerichteten Permeabilität.** (Klin. Wschr. **19**, 1129, 1940.)

Zusammenfassung, auch der mehrfachen eigenen Veröffentlichungen über das Phänomen von W. Reid (1890): Die abgezogene Froschhaut, die als Membran zwischen zwei isotonische Ringer-Lösungen gelegt ist, läßt Flüssigkeit in der Richtung Außen- zur Innenseite durchtreten. Behinderung der Zellatmung durch Zyanid vermindert diesen Effekt auf etwa ein Fünftel.

Ohne Hervorhebung des nach dem Vorigen Unerwarteten wird hierneben die „gerichtete Permeation" gestellt: Befindet sich außen $^1/_{10}$ Ringer, innen $^1/_1$ Ringer, so ist der osmotisch zu erwartende Wasserdurchtritt langsamer, als wenn die Ringer-Lösungen umgekehrt verteilt sind. Die Zyanidwirkung ist hier verwickelter.

NaCl wandert rascher von außen nach innen als umgekehrt. Abtötung durch Zyanid beschleunigt den letzteren Vorgang.

Was zeitweise als gerichteter Methylenblau-Transport bezeichnet worden ist, muß chemisch gedeutet werden. Die Innenseite bedingt eine Reduktion zur Leukobase, die durchwandert und auf der Außenseite wieder oxydiert wird. [Untersuchungen, ob die Leukobase leichter diffundiert, scheinen allerdings nicht vorzuliegen.]

Was Overton (1899) durch „Klappenvorrichtungen in den Epithelien" physikalisch zu deuten versuchte, unterscheidet Huf als „physiologisch und physikalisch gerichtete Permeabilität". R. E. Lg.

Sugita, Y., **Über das Wesen der scheiben- und ringförmigen Hornhauttrübungen, speziell über das Liesegang'sche Phänomen auf der Hornhaut. I, II, III.** (Graefe's Arch. Ophthalm. **136**, 52, 1936; **140**, 141; **141**, 46, 1939.)

Die Erscheinungen der Keratitis disciformis und ähnlicher pathologischer Veränderungen der Hornhaut des Auges lassen sich nachahmen durch Einbringung kleiner Tröpfchen stärkerer Säuren. Diese und auch andere Eiweißfällungsmittel erzeugen beim Eindiffundieren Trübungen. [Es scheint dem Referenten nicht berechtigt, von rhythmischen Fällungen dann zu sprechen, wenn der Säureaufsatz nach einiger Zeit mehrfach wiederholt wurde. Einwandfrei liegt rhythmische Fällung zwar bei den Hornhautschnitten vor, in welche zuerst $K_2Cr_2O_7$, dann $AgNO_3$ hineindiffundierte. Aber das sind Versuche, die vom Biologischen allzuweit entfernt sind. — Die gleichen Einwände sind auch zu der kürzeren Zusammenfassung in der Schweiz. med. Wschr. **69**, 555, 1939, zu machen.] R. E. Lg.

Noda, Y.-Sendai, Pharmakol. Inst., **Über die gesteigerte Gerinnbarkeit des Blutes bei Oxalatdarreichung.** (Tohoku J. exp. Med. **39**, 205, 1940.)

Wie J. Weil (1915) beim Natriumzitrat hatte Inaba (1935) auch beim Natriumoxalat eine gesteigerte Blutgerinnung beobachtet, wenn es in kleineren Mengen (0,025 g pro kg Körpergewicht) dem Kaninchen intravenös zugeführt wird, als wie es zur Verminderung der Gerinnbarkeit (0,05 g) notwendig ist. Da eine Beeinflussung des Gehaltes an löslichem Ca nur die umgekehrte Wirkung haben könnte, wird nach dem Ort der Wirksamkeit gesucht, besonders, da es sich gezeigt hatte, daß die unerwartete Wirkung bei Blut außerhalb des Körpers nicht eintritt. Es ergibt sich, daß die kleine Oxalatmenge fördernd wirkt auf die Ursprungsstätten des Fibrinogens und der Blutplättchen, welches letztere das Thrombin hergeben. R. E. Lg.

Franke, W., und B. Banerjee, Bayr. Akad. d. Wissensch. München, **Untersuchungen über die Isolierung von Desmolasen aus Mikroorganismen. I. Mitt.: Zur Isolierung von Bakteriendehydrasen nach dem Frier- und Autolyseverfahren.** (Biochem. Z. **305**, 57, 1940.)

Untersucht man „ruhende" Bakterien verschiedener Gattungen nach der bekannten Methylenblautechnik Thunberg's mit den verschiedensten organischen Säuren, so zeigt sich, daß nur eine sehr beschränkte Zahl derselben dehydriert wird, daß aber Dehydrasen für Milchsäure, α-Oxybuttersäure und Bernsteinsäure bei den untersuchten Kokkazeen, Bakteriazeen, Bazillazeen und Spirillazeen mit beträchtlicher Regelmäßigkeit angetroffen werden. Eine Formiko-, Maliko- und Pyruvodehydrase läßt sich dagegen viel seltener nachweisen. Im Vergleich zur aeroben Dehydrierung, die stets intensiver verläuft und sich auf sehr viel mehr organische Säuren, vor allem auch auf zahlreichere Fettsäurevertreter erstreckt, ist die anaerobe Dehydrierung in Gegenwart von Methylenblau stark reduziert, was nach Wieland und Bertho auf dem besseren Diffusionsvermögen des O_2 beruht, der auch in tiefere Regionen im Zellinnern einzudringen vermag, während Methylenblau an den Wandungen adsorbiert wird. Durch wiederholtes Einfrieren und Auftauen lassen sich die als vorherrschend gefundenen Dehydrasen (Laktiko-, Sukzino- und Formikodehydrase) auch zellfrei in Form sehr klarer Zentrifugate erhalten. Das in Lösung gegangene Bakterienmaterial ist hierbei sehr gering, es beträgt bei 12 untersuchten Bakterienarten weniger als 8 Proz. der Bakterientrockensubstanz. Bei 2 weiteren Arten, dem Bac. subtilis und Bac. megatherium, steigt die extrahierbare Substanzmenge auf 11—15 Proz. an. Die auf 1 mg Trockenextrakt bezogene spezifische Fermentaktivität ist stets bei der Laktikodehydrase am größten. Beim Bac. coli, das die beste Durchschnittsaktivität zeigt, konnte außer den erwähnten drei Dehydrierungsfermenten wechselnde Mengen der Dehydrasen der Glutaminsäure, Apfelsäure und Glukose nach Co-Enzymzusatz nachgewiesen werden. Besonders abweichendes Verhalten zeigt der Bac. megatherium, indem sein Friersaft nur eine Sukzinodehydrase enthält.

Die am stärksten verbreitete Laktikodehydrase, aber auch die Sukzino- und Formikodehydrasen benötigen kein dialysables Koferment, um wirksam zu werden, wohl aber zeichnet sich das erwähnte Ferment durch seine bekannte Hemmbarkeit durch Brenztraubensäure aus. Co-bindende Substanzen, wie Hydroxylamin, Hydrazin oder Semikarbazid üben daher auf die Milchsäuredehydrierung der Bakterienextrakte eine stark fördernde Wirkung aus.

Das 10—20tägige Autolysat gefrorener Bakterien zeigt eine weit höhere spezifische Aktivität der Laktikodehydrase als der einfache Friersaft. Gleichzeitig steigt die Fermentausbeute durch eine vor der Extraktgewinnung vorgenommene Autolyse der durch den Frierprozeß porös gewordenen Bakterien von wenigen Prozent auf etwa $^1/_4$ der im intakten Mikroorganismus vorhandenen Laktikodehydrasemenge an. Die Formikodehydrase der Kolibazillen läßt sich ebenfalls durch das kombinierte Gefrierautolyseverfahren in weit besserer Ausbeute gewinnen als durch einfaches Ausfrieren, während die Gewinnung der Sukzinodehydrase auf diese Weise nicht verbessert werden kann. Auch erweist sich eine Autolyse nicht gefrorener Bakterien als weniger vorteilhaft für die Fermentisolierung, nicht nur, weil die Ausbeute geringer wird, sondern weil das Abzentrifugieren der Bakterientrümmer nach der gewöhnlichen Autolyse schwieriger ist als nach der Autolyse gefrorener Bakterien. Bei der Filtration durch bakteriendichte Glasfilter von 1 μ Porenweite wird die Laktikodehydrase nicht, die übrigen allerdings weniger aktiven Dehydrasen jedoch mehr oder weniger stark zurückgehalten. Demnach sind die verschiedenen dehydrierend wirkenden Bakterienfermente als — wenigstens zum Teil — „lösliche" Enzyme anzusprechen. Sch.

Brante, Gunnar, Medizinisch-chemisches Institut Upsala, **Cholin- und Kolaminphosphatide des Blutserums bei alimentärer Lipämie.** (Biochem. Z. **305**, 136, 1940.)

Zur Prüfung der Frage, ob dem Lezithin im intermediären Fettstoffwechsel eine andere Bedeutung zukommt als dem Kephalin, wurden Lipoidphosphor und Lipoidcholin im Serum nüchterner Personen und nach Fettzufuhr nebeneinander bestimmt. Zur Phosphorbestimmung wurde die Methode von Widmark und Vahlquist (Biochem. Z. **230**, 245, 1931) benutzt. Cholin wurde nach Beattie (Biochemical J. **30**, 1554, 1936) im alkalischen Lipoidhydrolysat als Reineckat im Stufenphotometer bestimmt. Die Untersuchung zeigt, daß an der alimentären Erhöhung der Plasmaphosphatide das Kephalin ebenso stark beteiligt ist wie die Cholinphosphatide. Sch.

Blix, Gunnar, Medizinisch-chemisches Institut Upsala, **Über das Vorkommen von Triglyzerin im Blutplasma.** (Biochem. Z. **305**, 145, 1940.)

Bei der üblichen Bestimmung der Triglyzeride als Differenz der Summenwerte von freiem und gebundenem Cholesterin und der Phosphatide von den Totallipoiden wird im Plasma normaler nüchterner Personen ein Betrag von etwa 150—250 mg/100 ccm erhalten. Die in dieser Untersuchung angewandte direkte Lipoidglyzerinbestimmung (vgl. Blix, Mikrochimica Acta **1**, 75, 1937) ergibt wesentlich niedrigere Triglyzeridwerte, nämlich nur 30—70 mg/100 ccm. Nach Fettbelastung verteilt sich die Erhöhung der Fettsäuren im Blutplasma etwa gleichmäßig auf Triglyzeride und Phosphatide. Sch.

Bayerle, H., Patholog. Inst. München, **Über die Verdaulichkeit von Tumorgewebe durch normale Enzyme. II. Mitt.: Das Verhalten von Tumorproteinen gegen Pepsin und Trypsin.** (Biochem. Z. **305**, 227, 1940.)

Die vom Verf. in einer früheren Arbeit (Biochem. Z. **303**, 251, 1939) eingeleiteten Versuche über die Pro-

teolyse von Tumorgewebe durch normale Enzyme werden mit abgeänderter Technik fortgesetzt. Hierbei wird den von F. Kögl und H. Erxleben (Hoppe-Seylers physiol. Chem. **264**, 108, 1940) gemachten Einwänden dadurch Rechnung getragen, daß an Stelle des intakten Tumorgewebes ein Gewebsbrei aus gut herauspräparierten Metastasen einer menschlichen Leber und damit ein einheitliches Material zur Untersuchung gelangt. Der Einfluß einer Autolyse durch tumoreigene Fermente auf den Verdauungsverlauf wird durch einen Vergleichsversuch mit demselben aber auf 75° erhitztem Ausgangsmaterial ermittelt. In beiden Ansätzen wird die Verdauung zunächst bei p_H 2,0 mit Pepsin, sodann bei p_H 8,0 mit Trypsin, das mit Enterokinase aktiviert war, und schließlich mit einem Glyzerinextrakt aus Schweinedünndarm versetzt. Ein weiterer Anteil des Tumorbreies wird während der 6 Tage dauernden Versuchszeit bei p_H 4,0, dem Optimum einer Autolyse, im Thermostaten und zur 0-Wertbestimmung eine gleiche Menge bei — 5° aufbewahrt. Es zeigt sich, daß auch bei ausgeschalteter Autolyse und bei der gegenüber der früheren Versuchstechnik verkürzten Verdauungszeit die Proteine menschlichen Leberkarzinoms gegenüber Pepsin, Trypsin und tierischen Peptidasen sehr wenig resistent sind. Gleichartig verhalten sich die Proteine eines menschlichen Gallertkrebses des Magens und die eines Brown-Pearce-Kaninchentumors. Auch mit Normallebern, verschiedenen Karzinommetastasen, zirrhotischen Lebern, Primärtumoren und Shope-Papillomen werden ziemlich dieselben Versuchsergebnisse erzielt. Dieselben bestätigen, daß maligne Tumorproteine trotz ihres Gehaltes an razemischen Aminosäuren mindestens zu 90 Proz. ihrer Substanz durch normale Enzyme abgebaut werden können. Die Karzinomzelle stellt somit für den Angriff normaler Enzyme aus gesunden Umgebungszellen ein sehr geeignetes Substrat zur Verfügung, so daß die Organisation malignen Tumorgewebes verhindert werden müßte. Wenn es trotzdem zu einem destruktiven Wachstum des Tumors kommt, so liegt diesem nach Ansicht des Verf. ein aktives Prinzip der Tumorzelle zugrunde. Sch.

Balint, P., und M. Balint, Medizinische Klinik Pécs, Ungarn, **Über die chemische Zusammensetzung der menschlichen Bluteiweißkörper.** (Biochem. Z. **305**, 310, 1940.)

Nach älteren Literaturangaben unterscheidet sich Serumglobulin von Serumalbumin in chemischer Hinsicht durch einen höheren Tyrosin- und Tryptophangehalt. Das kein Glykokoll enthaltende Albumin ist ferner durch einen gegenüber Globulin erhöhten Zystingehalt ausgezeichnet. Bei ihren Nachprüfungen dieser Befunde bedienen sich die Verff. der Serumfraktionierungsmethode von Howe, der photometrischen N-Bestimmungsmethode von Jendrassik und Polgar (Biochem. Z. **305**, 237, 1940) und der von P. Balint (Biochem. Z. **299**, 133, 1938) angegebenen Vorschriften für die Hydrolyse der Eiweißfraktionen sowie die Bestimmung ihres Gehaltes an Tyrosin, Tryptophan und Zystin. Es wird gefunden, daß trotz erheblicher Schwankungen der Einzelwerte bei 41 Serumproben nicht fiebernder Patienten die Zusammensetzung der Aminosäuren des Globulins und Albumins unabhängig von dem oft stark verschiedenen Albumin/Globulin-Quotienten dieselbe ist. Somit ist also die Veränderung der Fällbarkeit der Eiweißkörper auch von einer chemischen Umwandlung begleitet. Dieselbe ist jedoch so geringgradig, daß aus der Zusammensetzung der Gesamteiweißkörper eine Bestimmung des Albumin-Globulinquotienten nicht möglich ist. Wie aus einem Beispiel, einem vollkommen aus dem Rahmen der übrigen Analysenergebnisse herausfallenden Befund, hervorgeht, kann im Falle hochgradiger Hypoproteinämie das normale Albumin durch ein anders aufgebautes Eiweiß ersetzt sein. Es wird die Frage aufgeworfen, ob die Globuline und Albumine Eiweißmischungen darstellen und sich bei der Untersuchung deren Unterfraktionen nicht konstantere chemische Differenzierungen in bezug auf die Aminosäure-Zusammensetzung ergeben. Sch.

Balint, P., und M. Balint, Medizin. Klinik Pécs, **Über die chemische Zusammensetzung der menschlichen Bluteiweißkörper. II. Mitt.: Die Unterfraktionen der Plasmaproteine normaler Personen und nicht fiebernder Kranker.** (Biochem. Z. **306**, 296, 1940.)

In der vorangehenden Untersuchung war die Vermutung ausgesprochen worden, daß die fehlerkritisch gesicherten, aber nicht sehr großen Schwankungen in der Aminosäurezusammensetzung von Serumalbuminen und -globulinen auf eine unkonstante Mischung von chemisch einheitlichen Unterfraktionen zurückzuführen sein könnten. Dies trifft jedoch nicht zu. In dieser Untersuchung werden 32 Plasmen gesunder und chronisch kranker, aber fieberfreier Personen mittels Na_2SO_4 in je sechs Fraktionen aufgeteilt und die Aminosäuren Tyrosin, Tryptophan, Zystin, Arginin und Histidin in den Eiweißfraktionen analysiert, wobei außer den in der I. Mitteilung verwandten Methoden das Arginin nach Jorpes und Thoren (Biochemical J. **26**, 1504, 1932) und das Histidin nach Lang (Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **222**, 3, 1933) bestimmt werden. Es ergibt sich, daß die Unterfraktionen wie die Gesamtglobuline und Albumine trotz starker Abweichungen der Einzelwerte eine konstante Zusammensetzung an Aminosäuren aufweisen. Die gefundenen Abweichungen der Durchschnittswerte liegen außerhalb der Fehlergrenze bei allen Fraktionen mit Ausnahme des Euglobulins und Pseudoglobulins I, bei denen in den 32 untersuchten Plasmen stets identische Werte der untersuchten Aminosäuren gefunden wurden. Die Ergebnisse lassen sich dahin zusammenfassen, daß im Plasma drei wohldefinierte Eiweißtypen vorkommen, die sich chemisch durch eine Bestimmung sogenannter Indikatoraminosäuren mit Sicherheit identifizieren lassen. Diese drei Typen sind das durch hohen Tyrosin-, Tryptophan- und Arginin-, niedrigen Zystingehalt ausgezeichnete Fibrinogen, das durch ebenfalls hohe Tyrosin-, Tryptophan-, aber niedrige Arginin- und Zystingehalte charakterisierte Globulin und das nur wenig Tyrosin und sehr wenig Tryptophan, aber sehr viel Zystin enthaltende Albumin.

Berechnet man aus den analytischen Verhältniszahlen die Periodenzahlen der Aminosäuren im Euglobulin und Pseudoglobulin, wobei man den von Bergmann und Niemann für zahlreiche Eiweißkörper ermittelten Betrag von $2^n \cdot 3^m$ ($n = 0, 1, 2, 3, \ldots$, $m = 0, 1, 2, 3, \ldots$) zugrunde legt, so erhält man aus diesen ein minimales Molekulargewicht von 34500. Diese Zahl stimmt mit dem Svedberg'schen Micellengewicht gut überein. Sie gestattet die Berechnung mehrerer Periodenmöglichkeiten für die verschiedenen Aminosäuren, wodurch auch stärker abweichende Einzelwerte der Analysenergebnisse erklärt werden können. Die oft sehr gute Übereinstimmung zwischen den berechneten und experimentell gefundenen Be-

trägen berechtigt zu der Annahme, daß der Aminosäurengehalt der Plasmaeiweißfraktionen nicht beliebige Werte annehmen kann, sondern nur solche, die durch die verschiedenen Periodenmöglichkeiten bestimmt sind. Sch.

Modern, F., und G. Ruff, Departam. de Higiene Buenos Aires, **Reinigung von Antidiphtherieserum durch peptische Proteolyse.** (Biochem. Z. **305**, 405, 1940.)

Die früher (Biochem. Z. **299**, 363, 1938) beschriebenen Untersuchungen über die Reinigung von Diphtherieserum durch Pepsinverdauung werden in der bereits von Pope (Brit. J. exp. Pathol. **19**, 245, **20**, 363, 1938) eingeschlagenen Richtung, das Serum nach der Proteolyse einer zusätzlichen Reinigung durch Hitzekoagulation inaktiver Eiweißreste zu unterziehen, fortgesetzt. Zunächst wird gezeigt, daß einfaches Erhitzen eines Diphtherieplasmas bei p_H 4,1 in Gegenwart von 5 Proz. NaCl auf 53—58° kein antitoxinhaltiges Filtrat liefert, daß aber bei Anwesenheit von 1 Proz. Pepsin etwa 50—60 Proz. des Antitoxins der Koagulation entzogen werden und mit einem, dem ursprünglichen Antitoxin/Eiweiß-Verhältnis entsprechenden Eiweißgehalt in das Filtrat übergehen. Während in diesem Falle von einer Reinigung des Antitoxins nicht gesprochen werden kann, gelingt es, nach Vorverdauung des Diphtherieplasmas mit Pepsin bei einem p_H von 3,5—4,0 bei 47° und nachträglichem kurzen Erhitzen auf 60° mit 5 Proz. NaCl eine Antitoxinreinigung auf das 3,5fache bei 40 Proz. Antitoxinverlust zu erreichen. Durch Erhitzen in Gegenwart von Kalziumphosphat- (Utkin) oder Aluminiumhydroxydgel (Willstätter) wird der Reinigungseffekt nicht verbessert, wohl aber durch zugefügtes Trikresol oder Phenol in Mengen von 0,2 Proz. und durch Anwendung von 2—5 Proz. Natriumsulfat an Stelle von NaCl. Ein zu proteolysiertem Serum vor der Hitzekoagulation erneut zugefügter Pepsinzusatz ist ohne Einfluß auf das Reinigungsresultat. Die Wasserstoffionenkonzentration ist für das Erhitzen nach der Proteolyse des Serums bei p_H 4,1 optimal, doch ist es nicht gleichgültig, mit welcher Säure angesäuert wird. Salzsäure ist ungeeigneter als Oxalsäure. Die besten Resultate werden mit Zitronensäure erzielt, doch beeinflußt auch die Natur des verwandten Serums den erreichbaren Reinheitsgrad des Antitoxins. Durch Verdünnen des Hitzekoagulats mit Wasser und Nachwaschen auf dem Filter kann der Antitoxinverlust auf 30 Proz. herabgesetzt werden.

Die optimalen Bedingungen für die Proteolyse liegen bei einem p_H von 3,5—4 einer Fermentkonzentration von 0,2—0,4 Proz. und einer Versuchsdauer von 1 Stunde. Erwärmen auf 40—49°. Längeres Erwärmen hat keinen besonderen Einfluß auf die Reinigung. Dagegen bewirkt ein Zusatz von 13,5 Proz. Na_2SO_4 zur peptischen Proteolyse eine Verbesserung der Reinigung.

Besonders wirkungsvoll gestaltet sich die Reinigung des Di-Serums, wenn die das Antitoxin enthaltenden Globuline zunächst mit 22 Proz. Na_2SO_4 ausgefällt und nach Entfernen der Hauptmenge des Sulfats durch Auskristallisieren und Verdünnen auf einen Eiweißgehalt von 7 Proz., eine Pepsinverdauung bei p_H 3,7 und 46° und sodann die Hitzegerinnung mit 5 Proz. NaCl bei p_H 4,3 vorgenommen wird. In diesem Falle beträgt die Reinigung ungefähr das 4,5fache bei nur 20proz. Antitoxinverlust. Man kann aber auch von nativem Di-Serum ausgehen und erhält bei Verwendung von 7,5 Proz. Na_2SO_4 bei der Hitzekoagulation etwa denselben Reinigungseffekt. Aus dem Filtrat der Hitzegerinnung reichert man das gereinigte Diphtherieantitoxin zweckmäßig durch Ausfällung mit 22 Proz. Na_2SO_4 und nachfolgende Dialyse an.

Eine Beseitigung der bei der Serumproteolyse gebildeten und nicht gut verträglichen Albumosen gelingt durch eine kombinierte Ausfällung des proteolysierten Serums durch Halbsättigung mit A.-Sulfat in Gegenwart von 20 Proz. Alkohol. Unter diesen Bedingungen wird das gereinigte Antitoxin gefällt, während die Proteasen in Lösung bleiben. Sch.

Bayerle, H., und G. Borger, Patholog. Inst. München, **Zur Frage der optischen Drehung von Glutaminsäure aus nekrotischem Gewebe.** (Biochem. Z. **305**, 418, 1940.)

Wenn von C. Dittmar (Z. Krebsforschg **49**, 441, 1939) die Vermutung ausgesprochen wird, daß eine Razemisierung von Aminosäuren, insbesondere die Bildung von d, l-Glutaminsäure, nicht infolge der malignen Entartung, sondern infolge des nekrotischen Zerfalles einer Zelle auftritt, so könnte auch die bei normalen Geweben zu beobachtende Alkalisierung bei der Nekrose die Razemisierung der Proteinbausteine vollziehen. Zur Entscheidung einer solchen Möglichkeit wurden die Proteine einer Infarktniere, die ein p_H von 7,8 hatte, und zum Vergleich die einer normalen Niere vom p_H 7,0 hydrolysiert und Glutaminsäure als Chlorhydrat isoliert. Ferner wurde der Gewebsbrei einer frischen Kaninchenleber auf p_H 8,0 gebracht und nach einer Woche steriler Autolyse bei diesem p_H ebenfalls Glutaminsäure-chlorhydrat isoliert. Da in allen Fällen die gewonnene Glutaminsäure in der l-Form mit normalem Drehwert vorlag, kann geschlossen werden, daß eine etwa durch Nekrosen verursachte erhöhte Alkalität von Geweben die Entstehung unnatürlicher Aminosäuren nicht begünstigt. Sch.

Pfankuch, E., und G. A. Kausche, Biolog. Reichsanst. für Land- und Forstwirtschaft, Berlin-Dahlem, **Über die Dimerisation von Tabakmosaik-Virus.** (Biochem. Z. **306**, 68, 1940.)

Eine frisch ammonsulfatfrei dialysierte Lösung von Tabakmosaik-Virus (TM.-Virus) zeigt unmittelbar nach Zufügen von Phosphatpuffer (p_H 6,9) in der Sedimentationszelle der Ultrazentrifuge eine einzige gut definierte Schlierenbande. Wird jedoch der Sedimentationsversuch derselben Lösung, deren Virusgehalt 0,3 Proz. beträgt, nach 24 Stunden wiederholt, so sind zwei Schlierenbanden vorhanden. Das anfänglich monodisperse Virusprotein wird somit bereits nach kurzer Zeit bidispers. Das Verhältnis der beiden Sedimentationskonstanten — s_1 = leichtere, s_2 = schwerere Komponente — wird experimentell zu $s_2/s_1 = 1{,}22$ gefunden. Das aus den in der Literatur angegebenen Zahlenwerten für die Sedimentationskonstanten des TM.-Virus (174 und 200) errechnete Verhältnis beträgt nur 1,15. Dagegen kann aus Einzelangaben von Wyckoff (J. biol. Chemistry **122**, 241, 1938) für die zwei Komponenten eines besonders sorgfältig hergestellten Virusproteins ebenfalls ein Verhältniswert von 1,22 ermittelt werden. Aufnahmen im Übermikroskop zeigen vorzugsweise Stäbchenmoleküle von rund 150 und 300 mm Länge, so daß eine teilweise lineare Dimerisation des Virusmoleküls vermutet werden kann. Auf Grund einer solchen Annahme läßt sich ein Verhältnis von $s_2/s_1 = 1{,}227$ auch theoretisch aus der Formel für das Reibungsverhältnis $F = f/f_0$ eines

nicht kugelförmigen Teilchens von Pfankuch, Kausche und Stubbe (Biochem. Z. **304**, 250, 1940) ableiten. In Anbetracht der guten Übereinstimmung zwischen experimentellen Befunden und theoretischer Forderung erscheint eine Dimerisation des TM.-Virusproteins als ausreichend gesichert. Sch.

Pfankuch, E., Biolog. Reichsanst. f. Land- u. Forstwirtschaft, Berlin-Dahlem, **Über die Spaltung von Virusproteinen der Tabakmosaik-Gruppe.** (Biochem. Z. **306**, 125, 1940.)

Im allgemeinen erhält man bei der Spaltung des als Nukleoprotein erkannten Tabakmosaik(TM)-Virus mit Natronlauge oder Pyridin ein zwar phosphorfreies, in Wasser oder verdünnten Salzlösungen aber unlösliches und somit als denaturiert zu betrachtendes Protein. Bringt man jedoch eine salzfreie eisgekühlte TM-Virussuspension von 0,2 Proz. auf einen NaOH-Gehalt von 5 Proz. und neutralisiert nach 2 Minuten unter Kühlung mit Essigsäure, so fällt ein Protein aus, das nach weiteren 15 Minuten abzentrifugiert und mehrmals gewaschen wird. Das erhaltene Spaltprotein unterscheidet sich von ähnlichen Produkten früherer Herstellungen durch seine glatte Löslichkeit in m/100 NaOH. Es wird mit Natriumsulfat erneut ausgefällt und nach Waschen und Wiederauflösen in m/100 NaOH durch 20 Minuten langes Zentrifugieren bei 15000 Umdrehungen von einer geringen Menge sedimentierender Substanz befreit. Die Ausbeute des gelösten Proteins beträgt nach der Dialyse gegen Phosphatpuffer von p_H 6,9 90 Proz. der Theorie. Eine schonende Abscheidung des Spaltproteins gelingt auch durch Versetzen von 10 ccm 0,2proz. Virussuspension mit 4 ccm Pyridin, wodurch die Trübung zum Verschwinden gebracht wird; in diesem Falle kann das in sehr verd. Alkali gut lösliche Protein nach Verdünnen mit 20—30 ccm Wasser durch Ammonsulfat ($^1/_{10}$ Sättigung) abgeschieden und wie oben weiter gereinigt werden.

Die Untersuchung der erhaltenen Spaltproteine im Kataphoreseapparat von Tiselius ergibt ihre elektrochemische Einheitlichkeit; die Wanderungsgeschwindigkeit beträgt in Phosphatpuffer von p_H 6,9: $u = -6{,}7 \cdot 10^{-5}$ bei p_H 7,78: $u = -7{,}9 \cdot 10^{-5}$ (Hämozyanin bei p_H 6,85: $u = -3{,}5 \cdot 10^{-5}$).

Sehr wahrscheinlich sind auch die Spaltproteine verschiedener Röntgenmutanten des TM-Virus identisch, denn es zeigt sich, daß die erheblichen Differenzen in den Wanderungsgeschwindigkeiten einzelner Virusmutanten bei ihren Spaltproteinen verschwinden. Damit wird die bereits früher ausgesprochene Vermutung, daß die zwischen dem TM-Virus und seinen Mutanten gefundenen Unterschiede auf Veränderungen im Nukleinsäureteil des Virusmoleküls zurückzuführen sind, auch experimentell gestützt. Die verschiedenen Spaltproteine zeigen ferner stets dieselbe Löslichkeit.

Die berichteten Befunde sprechen dafür, daß das Virusmolekül durch Verkettung relativ niedermolekularer Nukleoproteine entsteht, die vielleicht normale Zellbestandteile sind und erst durch ein eindringendes Virusmolekül eine Kettenpolymerisation nach dem Schema: Protein—Nukleinsäure—Protein—Nukleinsäure — — — erfahren. Sch.

Kovacs, Eugen, Veterinärhygienisches Institut Budapest, **Vergleichende physikalische und chemische Untersuchungen an Kaseinen verschiedener Tierarten.** (Biochem. Z. **306**, 74, 1940.)

Die aus Milch vom Schaf, Pferd, der Ziege und Kuh hergestellten Kaseine werden auf etwaige Unterschiede ihres Ultraviolettabsorptionsspektrums, des spez. Drehvermögens sowie des Tyrosin-, Tryptophan-, Schwefel- und Phosphorgehaltes hin untersucht. Die gefundenen Abweichungen genügen, um die reinen Kaseinarten voneinander zu unterscheiden. Sie sind aber viel zu gering, um einen qualitativen und quantitativen Nachweis in Gemischen von verschiedenen Kaseinen zu führen. Sch.

Schöberl, A., und P. Rambacher, Chemisches Inst. Würzburg, **Über die Reaktionsfähigkeit des Keratins der Schafwolle.** (Biochem. Z. **306**, 270, 1940.)

Die Autoren befassen sich in der Hauptsache mit einer Untersuchung der chemischen Reaktionsfähigkeit des in der Wolle fast ausschließlich als Zystin vorliegenden Schwefels, der nach den röntgenographischen Untersuchungen von Astbury (Kolloid-Z. **83**, 130, 1938) in Form von SS-Bindungen netzartig die parallel zur Faserachse angeordneten Peptidketten verbindet und infolgedessen die Struktur der Wollfaser in hohem Maße beeinflußt. Der Gesamtschwefelgehalt ist nicht konstant, sondern schwankt in roher Schafwolle je nach ihrer Herkunft und Beschaffenheit sowie zahlreicher Umweltfaktoren zwischen 3—4 Proz. In ungeschädigtem Zustand kann eine weitgehende Übereinstimmung zwischen Gesamtschwefelgehalt und Zystingehalt beobachtet werden. Durch Einwirkung von Feuchtigkeit, Wärme, Licht und Luft können sich aus den SS-Bindungen neue Bindungsarten entwickeln, ohne daß eine Verringerung des Gesamt-S durch Abspaltung von H_2S oder elementarem S zu erfolgen braucht. Acht untersuchte Wollarten erbringen Gehaltszahlen für den Zystinschwefel, die zwischen 68 und 100 Proz. des Gesamtschwefels liegen. Durch Säurehydrolyse werden die Peptidbindungen nur allmählich aufgebrochen, obgleich die Faserstruktur schnell verloren geht. Wie jedoch Zystinbestimmungen mittels Phosphorwolframsäure (A. Schöberl und P. Rambacher, Biochem. Z. **295**, 377, 1938) ergeben, sind die Zystinwerte unabhängig von den Aufspaltungen der Peptidbindungen stets gleich, woraus hervorgeht, daß zystinhaltige Bruchstücke schon bei kurzer Säureeinwirkung gebildet werden.

Bei der Aufspaltung der SS-Bindungen durch Alkali und Wasser können nach den jüngsten Ergebnissen von A. Schöberl und P. Rambacher (Liebigs Ann. Chem. **538**, 84, 1939) außer SH-Gruppen, elementarem S und H_2S auch SOH-Gruppen entstehen, die sich infolge ihrer Unbeständigkeit leicht unter Disproportionierung in Sulfin- und Sulfonsäuregruppen umwandeln oder zur Bildung von CHO- oder CH_2OH-, bzw. $C{=}CH_2$-Gruppen Veranlassung geben können.

Läßt man eine 1 n NaOH unter Luftausschluß bei nur 30° auf Wollfasern einwirken, so kann eine Ausbeute von maximal 12,1 Proz. Zystein erhalten werden. Die H_2S-Ausbeute ist größer als die an Zystein; die quantitative Verfolgung des im Versuch eingesetzten Schwefels läßt erkennen, daß außer H_2S und SH-Gruppen noch andere Schwefelformen (beispielsweise Sulfin- und Sulfonsäuren) gebildet werden. Elementarer Schwefel tritt ebenfalls bei den Spaltungen auf. Die bei NaOH-Einwirkung bei längerer Reaktionsdauer eintretende NH_3-Abspaltung steht mengenmäßig in keiner Beziehung zur SH- bzw. H_2S-Bildung. Beim Kochen von Wolle mit Wasser werden H_2S und NH_3 in etwa äquivalenten Mengen kontinuierlich ab-

gegeben. In 21 Tagen kann man rund 75 Proz. des Gesamtschwefels als H_2S abspalten, wobei die Wollfaser ihre Struktur verliert. In den ersten Tagen des Kochens sinkt der Schwefelgehalt nur recht langsam (von 3,34 auf 2,98 Proz.), während der Zystingehalt schon in 24 Stunden eine erhebliche Abnahme (von 11,48 auf 7,91 Proz.) zeigt. Nach 48 Stunden ist der starke Zystinabfall beendet. Es wird nachgewiesen, daß die hydrolytische Aufsprengung von SS-Bindungen mit der Bildung der Wollgelatine in engem Zusammenhang steht. Die letztere ist ebenfalls durch einen hohen S-Gehalt (2,94 Proz.) ausgezeichnet, woraus hervorgeht, daß der Gesamt-S kein Strukturmerkmal der Wollfaser ist. Dagegen ist aus einem Vergleich zwischen Gesamtschwefel und Zystinschwefel das Ausmaß einer Schädigung der Faser ohne weiteres zu ersehen. Auf dieser Grundlage wird von den Autoren eine Analysenmethode ausgearbeitet, bei der der Zystinschwefel in Prozenten des Gesamtschwefels ausgedrückt wird. Durch Subtraktion des erhaltenen Wertes von 100 Proz. erhält man eine Größe, die die bei irgendeiner Behandlung gelösten SS-Bindungen angibt. Dieses sog. „Schwefelbilanzverfahren" erweist sich als geeignet zur Kontrolle der technischen Wollaufbereitung, der Enthaarung und der Wollwäscherei, indem es den jeweiligen Schädigungsgrad zahlenmäßig festzulegen gestattet. Sch.

VII. Technische Kolloidforschung.

q) Kunststoffe.

Burmeister, H.-Berlin, **Praktische Erfahrungen mit Isolierlacken, insbesondere auf Kunstharzgrundlage.** (Kunststoffe **30**, 367, 1939.)

Als Decklacke für Oberflächenbehandlung sind Kunstharzlacke verwendbar, sofern die Alterungsfestigkeit gewährleistet ist. Die Hauptschwierigkeit besteht zur Zeit in der schlechten wirtschaftlichen Verarbeitungsmöglichkeit der Lacke.

Für die Tränkung umsponnener Lackdrähte bedarf die Frage der Lösungsmittel noch einer Klarstellung, bis dahin ist es nötig, reine Öllacke zu verwenden. Für die Tränkung organisch umsponnener blanker Drähte sowie von Spulen und Wicklungen entstehen im Großbetrieb noch Schwierigkeiten durch die veränderlichen Viskositätsverhältnisse von Kunstharzlacken.

Während bei Drähten mit Asbestisolation ungefähr gleiche Verhältnisse vorliegen wie bei Drähten mit organischer Bespinnung, sind für glasumsponnene Drähte nur härtende Lacke mit ausgesprochen hoher Wärmebeständigkeit verwendbar. Für diese Isolationsart werden sich hochwärmebeständige Kunstharzlacke besser eignen als Öllacke, wenn die den modifizierten Kunstharzen zur Zeit noch anhaftenden Nachteile behoben sind. Ueberreiter.

Bücherbesprechungen.

Kunstseide und Zellwolle nach dem Viskoseverfahren. Von Dr. Kurt Götze - Krefeld. XI, 644 Seiten mit 349 Abbildungen und 107 Tabellen. (Berlin 1940, Verlag von Julius Springer.) Preis brosch. RM 57.—, geb. RM 59.70.

Obwohl täglich Millionen Kilogramm Viskose in der Kunstseide- und Zellwolleindustrie hergestellt werden — wie man kürzlich in der Bredée'schen Arbeit über das Zellulosexanthogenat lesen konnte — gab es doch bis zum Erscheinen vorliegenden Werkes kein Buch, durch das man einen tieferen Einblick in das Viskoseverfahren gewinnen konnte. Auch der Bodenbender oder das Zellwolle-Jahrbuch gibt dem völlig Außenstehenden nur einen allgemeinen Überblick. K. Götze hat nun ein Buch geschrieben, das einen ähnlichen Zweck zu erfüllen vermag wie die „Kolloidchemischen Grundlagen der Textilveredelung" von Valkó. In anregendem Wechsel werden hier wie dort wissenschaftliche Grundlagen der Zellulosechemie — hier insbesondere des Xanthogenats — den technischen Durchführungsweisen gegenübergestellt. Demgemäß wird das Buch sowohl beim lernenden Studenten als auch beim Fachmann, der sich orientieren will, stets lebhaftes Interesse finden.

Beim Lesen des Buches gewinnt man den Eindruck, daß besonders, was den praktischen Teil anlangt, ein guter Kenner des Gebietes die Feder geführt hat. Wenn auch K. Götze im Vorwort sich gewissermaßen entschuldigt, daß er viele Verfahren nur aus der Patentliteratur übernehmen konnte, so muß man schon sagen, daß er die Auswahl bestimmt gut getroffen hat und wichtigere neuere Errungenschaften von weniger aktuellen modernen Erfindungen wohl zu unterscheiden wußte.

Dies gilt bei dem Teil, der der Zellstoffherstellung gewidmet ist, besonders für die verschiedenen Aufschlußverfahren. Vielleicht darf der Berichterstatter noch darauf hinweisen, daß es immerhin zu bedenken gibt, daß derzeit in nordischen Ländern in der Hauptsache alkalisch, in Deutschland dagegen zu 90 Proz. mit Sulfit gekocht wird, wobei dem nordischen Zellstoff vielfach eine besonders gute Verarbeitbarkeit in der Faserstoffindustrie zugeschrieben wird. Außer der bekannten Geruchsbelästigung durch die Abdämpfe der alkalischen Kochungen wird aber wohl auch die Eigenschaft der verwendeten Hölzer ausschlaggebend sein und ferner auch die Art, wie man das Kochgut anschließend zu veredeln beabsichtigt.

Gerade die Frage der Veredelung tritt in jüngster Zeit als vordringlichste Forderung seitens der Weiterverarbeitung dem Zellstoffproduzenten entgegen. Hier scheint es sich nun so zu verhalten, daß der Gesamtverlust bei der Herstellung hochwertiger Zellstoffe nach dem Natronverfahren ein geringerer ist, und daß diese Tatsache bei der Aufarbeitung von 1-Jahrespflanzen an Stelle von Holz stark in Erscheinung tritt. In dieser Richtung ergeben sich interessante Perspektiven für die Suche nach neuen Rohstoffquellen. Daß aber die Rohstoffbasis sowohl während als auch nach dem Kriege eine wichtige Rolle spielt, ist erklärlich und unter einem solchen Gesichtswinkel dürften vielleicht die Zellstoffveredelungsverfahren auf den Seiten 123—127 etwas stiefmütterlich behandelt worden sein. Allerdings scheint man sich heute noch nicht klar zu sein, welches die neue Rohstoffbasis außer dem Holz künftighin — sagen wir in einem angenommenen europäisch-afrikanischen Wirtschaftsraum — sein wird.

Besonders ausführlich und auch fachkundig ist die Herstellung der Alkalizellulose und Viskose be-

handelt. Hier gewinnt übrigens der Leser aus der Beschreibung der verschiedenen abgeänderten Verfahren den Eindruck, daß sowohl eine Abkürzung als auch ein kontinuierliches Arbeiten vielfach angestrebt worden ist, daß aber bis heute anscheinend wirklich grundlegende Fortschritte noch nicht erzielt worden sind. Das alte klassische Verfahren entweder unter der Verwendung von Zellstoffblättern oder einer Zellstoff-Flocke wird auch heute weitaus am meisten angewendet. Die Meinung des Berichterstatters ist es allerdings, daß es ohne weiteres Möglichkeiten gibt, dieses alte Verfahren in nicht allzu später Zeit durch zweckmäßigere neuere zu ersetzen. Ebenso ausführlich sind die Kapitel behandelt, in denen das Verspinnen der Viskose beschrieben wird. Über den praktischen Teil des ganzen Buches kann somit zusammenfassend ohne weiteres festgestellt werden, daß man eine wirklich eingehende Kenntnis der gesamten Herstellungsweise von Viskoseseide und Viskosezellwolle erhält.

Denselben Eindruck gewinnt man aber auch, wenn man den wissenschaftlichen Teil überliest, und insofern muß gesagt werden, daß der Verfasser in Wahrheit die Situation der Viskoseindustrie völlig richtig wiederzugeben imstande war. Es ist deshalb außerordentlich anerkennenswert, wie K. Götze die Forschungs- und Versuchsergebnisse zusammengestellt hat, und wie er sie auch immer an der richtigen Stelle seiner Schrift gebracht hat. Es soll dadurch dem Leser jedesmal die rein erkenntnismäßige Grundlage zum Verständnis der anschließend beschriebenen technischen Verfahren und Möglichkeiten geschaffen werden. Dies um so mehr, als heute immer noch viele wichtige Fragen völlig offen stehen.

In der Zelluloseforschung ist es tatsächlich schwer, an den verschiedenen Versuchsergebnissen — besonders aber an deren Auswertung — stets die richtige Kritik zu üben. Einmal liegt das an der Art, wie bei den verschiedenen Autoren diese Auswertung erfolgt. Es ist nach Meinung des Berichterstatters einerseits nicht der Fall, daß ein Ergebnis um so sicherer ist, je öfter es in verschiedensten Fachzeitschriften mitgeteilt wird oder je hartnäckiger an den gegenteiligen Anschauungen der Fachgenossen vorbeigesehen wird. Durch eine solche Handhabung ist es andererseits aber erklärlich, daß nach K. Götze's Darstellungen die Staudinger'sche Betrachtungsweise — besonders auf den Seiten 30ff. — als eine völlig sicher fundierte erscheint. Daß an polymeranalogen Umsetzungen, die viskosimetrisch kontrolliert werden, die Nägelische Anschauung vom Bau der Kolloidteilchen fallen gelassen werden muß (muß vom Berichterstatter gesperrt gedruckt), dürfte heute wohl eigentlich noch nicht in einer zusammenfassenden Darstellung über die Zellulose stehen. Die Staudinger'sche Ausdrucksweise verleitet aber zu leicht, die Dinge sicherer zu sehen, als sie durch Versuche begründet werden können.

Diese Ausdrucksweise scheint u. a. auch auf S. 45 oben etwas abgefärbt zu haben: „Für ihre Richtigkeit (nämlich der angezweifelten Staudingerschen Viskositätsregel) spricht jedoch die gute Übereinstimmung mit Molekulargewichten, die nach der Ultrazentrifugenmethode, nach der osmotischen Methode sowie nach der Endgruppenmethode erhalten worden sind." (Dem Berichterstatter sind allerdings mehrere Fälle bekannt, bei denen diese gute Übereinstimmung keineswegs gefunden wurde. So sind sogar von Staudinger selbst (Ber. Dtsch. chem. Ges. 68, 2321, 1935), besonders aber von A. Dobry (Kolloid-Z. 81, 190, 1937) Fälle gefunden worden, bei denen Lösungen von gleichem osmotischem Molekulargewicht ganz verschiedene Viskositäten zeigten. Es sei hier auch daran erinnert, daß schon mehrere Male die K_m-Konstante fast um 10er Potenzen abgeändert werden mußte, und daß auch noch nicht ganz eindeutige Erklärungen über das Vorhandensein sehr verschiedener Teilchengrößen von Zellulose in Cuoxamlösung bzw. Nitrozellulose in Azeton vorliegen.) Beim uneingeweihten Leser könnte ferner der Eindruck erweckt werden, als sei die kolloidchemische Nomenklatur ausschließlich von H. Staudinger geprägt worden. Es sollte nicht vergessen werden, daß H. Staudinger die alten bewährten Fachausdrücke der Kolloidchemie lediglich auf seine „makromolekularen" Anschauungen übertragen hat. Daß diese Übertragung teilweise sogar zu etwas verworrenen Begriffen führte, hat Wo. Ostwald schon mehrere Male aufgezeigt.

Die Art der strikten Behauptung hat leider Schule gemacht. Dies sei an einem zweiten Beispiel gezeigt; auf S. 248 steht: „Schramek und Küttner[1]) haben zeigen können, daß sich im Röntgendiagramm des Zellulosexanthogenats die Interferenzen der Natronzellulose I wiederfinden. Daraus geht mit Sicherheit hervor, daß auch der Sulfidierungsvorgang ein reiner intermizellarer Vorgang ist, und daß bei der Sulfidierung keine weiteren Gitterkräfte aufgehoben werden. Die Umsetzung mit Schwefelkohlenstoff findet also nur in den nicht gittermäßig geordneten „amorphen" Bereichen der Faser statt." Hat man dagegen die Arbeiten von Heß und Trogus über die mizellar heterogene Reaktionsweise der Zellulose gelesen, dann erkennt man, daß das Nichterscheinen eines neuen Diagrammes keineswegs ein permutoides Durchreagieren ausschließt, sondern jede Reaktion zunächst mizellar-heterogen verlaufen kann. Deshalb verliert bei Betrachtung der Versuchsanordnung der Schramek-Küttner'schen Xanthogenierung die Sicherheit seiner Schlüsse stark an Wert. Zum anderen sei eine Stelle aus einer kürzlich erschienenen Arbeit von H. Staudinger und F. Zapf[2]) zitiert. Dort ist über dasselbe Problem folgendes zu lesen: „Somit ist die Aussage gesichert, daß die Kolloidteilchen in den verdünnten Lösungen der Zellulosexanthogenate Makromoleküle sind. Damit ist eine Streitfrage, die die Zellulosechemie in den letzten 10 Jahren beschäftigt hat, erledigt." Die Meinung des Berichterstatters ist es, daß nur durch Viskositätsmessungen an verschieden hergestellten Xanthogenaten unmöglich eine 10 Jahre alte Streitfrage erledigt werden kann. An einer Materie, bei der es in den meisten bisherigen Arbeiten nicht gelungen ist, wirklich reproduzierbare Verhältnisse bei den einzelnen Versuchen einzuhalten, wäre es ohne weiteres möglich, wenn man genau so geringe Anforderungen an die Fülle und Art des Versuchsmaterials, wie H. Staudinger, stellt, mit weiteren experimentellen Beispielen gerade das Gegenteil zu beweisen.

Es ist heute also noch nicht an der Zeit, Entscheidungen zu fällen, andererseits könnten durch zu frühzeitige Entscheidungen und nicht genügend sicher begründete Behauptungen industrielle Versuchsrich-

[1]) Schramek und Küttner, Kolloid-Beih. **42**, 331 (1935).

[2]) H. Staudinger und F. Zapf, J. prakt. Chem. **156**, 261 (1940).

tungen fehlgeleitet werden. Dies ist auch der Grund, weswegen der Berichterstatter gerade jene einzelnen Fälle im Götze'schen Buch so besonders herausgestrichen hat, und es soll bemerkt werden, daß sie eben wirklich vereinzelt sind und den Allgemeinwert der Schrift wohl kaum herabmindern.

Der Berichterstatter glaubt ferner, daß heute die Situation von vielen beteiligten Kreisen völlig verkannt wird. Die industriellen Belange sind mit der Forschung an freien Forschungsinstituten und Hochschullaboratorien in keiner Weise in Einklang gebracht. Solange z. B. bei den industriellen Sulfidierungs- und Alkalisierungsreaktionen Fehler in makroskopischen Größenordnungen gemacht werden, ist es völlig sinnlos, über submikroskopische und molekulare Größenordnungen zu diskutieren. Für die Leitung und Fehlleitung eines Prozesses ist hier in besonderem Maße das Medium verantwortlich. Über den Einfluß des Mediums ist aber bisher nur sehr wenig gearbeitet worden. Es müßte daher Aufgabe, besonders auch der rein erkenntnismäßigen Forschung an Hochschulen sein, Mediumsänderungen und deren Einfluß auf die Reaktionsweise eingehend zu untersuchen. Gerade, was die gegenseitige Befruchtung von Hochschul- und industrieller Forschung anlangt, können solche zusammenfassenden Darstellungen, wie sie K. Götze in wirklich guter Weise in seinem Buch gegeben hat, von außerordentlichem Nutzen sein. Das Werk kann daher den lernenden Studenten, dem Forscher, welcher sich über die technischen Belange orientieren will, und dem Fachmann, der sich mit den wissenschaftlichen Zusammenhängen vertraut machen will, sehr empfohlen werden. J. Löbering (Kelheim).

Atome und Ionen. Von Günther Briegleb. (Hand- und Jahrbuch der Chemischen Physik, herausgegeben von A. Eucken und K. L. Wolf, Bd. 2, Abschnitt Ia.) 404 Seiten mit 150 Abbildungen. (Leipzig 1940, Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler.) Preis brosch. RM 38.50.

Der Verf. stellt die experimentellen und theoretischen Grundlagen der Atomistik in geschickt gegliederter Übersicht zusammen. Vom historisch entwickelten Elementbegriff aus werden im I. Abschnitt der Atombegriff und die allgemeinen Eigenschaften der Atome (Atomgewicht, Loschmidt'sche Zahl, Atom- und Ionenradien) behandelt, mit ausführlicher Wiedergabe insbesondere der Kenntnisse über Isotopie, sowie des Problems der Wirkungsradien isolierter und gebundener Atome bzw. Atomionen. Der II. Abschnitt behandelt die Elementarteilchen (Photon, Materieteilchen als Wellenpakete, Elektron, Positron, Proton, Neutron, Mesotron); der III. Abschnitt befaßt sich mit dem Atomkern (Kernladung, Kernbausteine, Massendefekt, magnetische und mechanische Kernmomente, Kernmodelle, Kernkräfte, Kernzerfall, Kernspektren). Im IV. Abschnitt wird der Aufbau der Atomhülle (stationäre Zustände, H- und He-Atom nach der Wellenmechanik, Quantenzahlen, Vektormodelle, magnetische Feldwirkung auf Atome, Elektronenanordnung und -terme im normalen und angeregten Atom) besprochen. In der kurz gefaßten Darstellung des aus sehr umfangreichen und verschiedenartigen Quellen zu entnehmenden Stoffes treten die experimentellen Tatsachen und die gesicherten Schlüsse der theoretischen Deutungen stark hervor, so daß dem experimentell eingestellten Leser, sei er Physiker oder Chemiker, ein gut gegliederter Überblick über die Stoffbausteine und ihre Eigenschaften gegeben wird. Theoretische Erörterungen konnten nicht in systematischem Zusammenhang gegeben werden, sondern finden sich an einzelnen Stellen und nur insoweit erläutert, als sie zur Beleuchtung der Zusammenhänge benötigt werden. Die Art, wie Verf. diese oft schwierige Aufgabe bewältigt hat, verdient hohe Anerkennung, zumal gerade im Gebiete dieses Bandes Überschneidungen mit anderen Teilen des Gesamtwerkes offensichtlich unvermeidlich waren. Der Band, der zahlreiche Hinweise auf das Schrifttum enthält, dürfte eine in vielen Fällen besonders nützliche Hilfe sein für alle nicht speziell mit Atomphysik befaßte Chemiker, um sich über den jetzigen Stand des Atombaues in übersichtlicher Darstellung zu unterrichten. L. Ebert (Wien).

Neue Physik auf Grundlage der klassischen. Von F. Leiri. 100 Seiten mit 3 Abbildungen. (Helsingfors 1940, Akateeminen Kirjakauppa.) Preis brosch. RM 4.—.

Verf. trägt in fesselnder Weise beachtenswerte neue Auffassungen vor über das Wesen der Elektronen und über die Lichtemission. Statt Elektron und Positron sagt er Negaton und Positon. Das letztere bildet die positive Ladung des Atomkerns, gleichfalls um diesen kreisend. Beide sind zusammengesetzt aus Subelektronen, und diese sind in Wirbelbewegung. Mit dieser ist ein magnetisches Moment gegeben, woraus sich die Masse des Elektrons erklärt. Bausteine der Materie sind also elektrische Ladungen in hochfrequenter Wirbelbewegung, die ein Magnetfeld erzeugt und die Masseeigenschaften der Materie (Trägheit und Gravitation) bedingt. Materie ist also bewegte, wirbelnde elektrische Ladung. Lichtquanten sind dann elektrische Teilchen in gestörter Umlaufbewegung. Wo sich zwischen diesen gestörten Schwingungen der Negatonen (und Positonen) und den Drehungsfeldern des Gesamtatoms ein bestimmtes ganzzahliges Verhältnis einstellt, wird Licht emittiert (nach der Formel $\nu = p^2 - \varepsilon^2$, wobei p und ε die Frequenzen des Positons und des Negatons bezeichnen). Das sind neue theoretische Gedanken, die ich der fachmännischen Prüfung wert erachte. Für den Chemiker bemerkenswert ist, daß der Verfasser das Rätsel der unpolaren chemischen Bindung, also der Vereinigung elektroneutraler Atome zu Molekülen, z. B. des biatomaren Wasserstoffmoleküls, einfach elektrostatisch erklärt: bei Längsanlagerung der beiden Atome entsteht Orthowasserstoff, bei Queranlagerung (die antiparallele Magnetkräfte mit sich bringt) Parawasserstoff. Auch das hat etwas Einleuchtendes. A. Neuberg (Dresden).

Experimentelle Untersuchungen über die Osteogenese und die Biochemie des Frakturkallus. Von Svante Annersten-Uppsala. 181 Seiten mit 14 Abbildungen. (Uppsala 1940, Almquist & Wiksells.) Ohne Preisangabe.

Diese Inauguraldissertation enthält einen ausgezeichneten Überblick über die Entwicklung der Vorstellungen von der Knochenbildung. Bezüglich der organischen Substanz (S. 80) besteht ein Anschluß an das, was R. Bucher in der „Medizinischen Kolloidlehre" über die präkollagene Substanz gesagt hat. Auch bei der Ausfällung der Kalksalze herrscht das Bestreben zu einer physikalisch-chemischen Deutung vor. Wie gewöhnlich wird auch hier darauf hingewiesen, daß das Kalziumphosphat im Blut nicht in übersättigter Form vorhanden ist. Dazu sei bemerkt, daß einige Forscher einen Zwischenzustand der Übersätti-

gung erst dort annehmen, wo entweder eine p_H-Erhöhung oder ein durch Phosphatasewirkung freiwerdendes Phosphat die Vorstufe der Fällung bewirkt.

In der ersten Auflage meiner „Beiträge zu einer Kolloidchemie des Lebens" (1909, S. 43 und 98) wagte ich es, gegen die Osteoblastentheorie vorzugehen. Eine nachträgliche Berechtigung hierzu ergibt sich aus dem ersten Satz der Zusammenfassung von den experimentellen Ergebnissen von Annersten (S. 169): „Bei der Knochenregeneration scheint die Theorie der eigenen Zellen des Knochengewebes als Regenerationsquelle immer mehr an Bedeutung einzubüßen." Er lehnt die Wichtigkeit der vorgebildeten Osteoblasten ab. An ihre Stelle setzt er chemische Stoffe, die wohl einmal in ihrer Zusammensetzung bestimmt werden können: Alkoholextrakte aus normalem Knochengewebe vermögen, wie es schon G. Levander (1938) festgestellt hatte, im Muskel Knorpel- und Knochenbildung hervorzurufen. Auch Äther und Benzol extrahieren den Stoff, der weder individual- noch artspezifisch ist. Annersten bringt darüber ein sehr reichhaltiges Untersuchungsmaterial.

R. E. Liesegang (Frankfurt a. M.).

Prüfung der chemischen Reagenzien auf Reinheit. Von E. Merck. 5. Aufl. 689 Seiten. (Darmstadt 1939. Nicht im Handel.)

Die Notwendigkeit, geprüfte Reagenzien zu verwenden, dürfte auch in der Kolloidforschung besonders gegeben sein. Wie oft ist es möglich, daß Spuren von Verunreinigungen eine völlig unkontrollierbare und unerwartete Beeinflussung des Versuchsablaufs ergeben. So wenig wie die Merck'schen Reagenzien pro analysi bedarf das vorliegende Werk einer Empfehlung. Es enthält die Prüfvorschriften für Merck's Reagenzien, Merck's Puffersubstanzen und Indikatoren und Stamm- und Vergleichslösungen. Danach ist jeder in der Lage, in Zweifelsfällen Nachprüfungen vorzunehmen. Besonderer Wert ist auf eingehende Übersichten und ein gutes Sachverzeichnis gelegt. Es sei nachdrücklich auf dieses Werk hingewiesen.

H. Knöll (Jena).

Taschenbuch für die Wachsindustrie. 2. Auflage. Von Georg Buchner-München und Dr. Carl Lüdecke-Mailand. 530 Seiten. (Stuttgart 1940, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft.) Preis RM 12.50.

Zwei bekannte Chemiker, denen die Beschäftigung mit den Wachsen und verwandten Stoffen seit Jahrzehnten Lebensberuf geworden ist, geben hier eine abgerundete Darstellung der Chemie dieser Stoffe, ihrer physikalischen Eigenschaften, ihrer Gewinnung (Fraktionierung, Reinigung, auch Synthesen) und ihrer zahlreichen Verwendungsarten. Auch für viele wissenschaftlich oder technisch eingestellte Kolloidchemiker ist das tabellenreiche Buch mit dem anspruchslosen Titel nicht nur wegen der vielen Emulsionsvorschriften sehr wertvoll.

R. E. Liesegang (Frankfurt a. M.).

Der Teer, seine Gewinnung und Verarbeitung. Ein Fach- und Nachschlagewerk mit den Normuntersuchungen und zahlreichen Hilfstabellen für Chemiker, Chemiewerker und Ingenieure. Von Ing. Chem. Werner Borrmann-Berlin. VII, 134 Seiten mit 56 Textabbildungen und Tafeln. (Leipzig 1940, Verlag von Bernh. Friedr. Voigt.) Preis RM 12.—, geb. RM 14.—.

Wie im Vorwort angegeben, ist das Buch auf Grund jahrzehntelanger Tätigkeit des Verf. als Konstrukteur und Betriebsdirektor in der Öl- und Teerindustrie entstanden. Demzufolge sind die zahlreichen Abbildungen und Anlagenzeichnungen sehr geschickt ausgewählt. Aber Chemiker ist der Verf. nicht. Denn sonst wären Ausführungen unmöglich wie: Um das Benzol aus den Gasen zu gewinnen, muß das Gas ein Mittel durchstreichen, welches das Benzol chemisch an sich bindet (S. 15). Reinbenzol wird bei gewöhnlicher Temperatur kristallinisch (S. 19). Als Katalysator für das I. G.-Hochdruckhydrierverfahren kann z. B. Nickel, Aluminiumoxyd u. ä. Verbindungen dienen (S. 56); eine Mitteilung, für welche die I. G. besonders dankbar sein wird. Da auch Brennpunkt und Zündpunkt miteinander verwechselt werden (S. 92), ist das Buch als Unterlage für Lehrgemeinschaften und Übungskameradschaften im Rahmen des „Deutschen Berufserziehungswerkes" der DAF. vollkommen ungeeignet.

E. Galle (Brünn).

Die Methoden der Fermentforschung. Unter Mitarbeit von Fachgenossen herausgegeben von Prof. Dr. Eugen Bamann und Prof. Dr. Karl Myrbäck. Lieferung 6. Seite 1837—2172 mit Abbildungen. (Leipzig 1941, Georg Thieme.) Preis brosch. RM 33.60.

Auch in dieser Lieferung ist wieder die große Vorarbeit der beiden Herausgeber zu bewundern: Die ausgezeichnete Auswahl der Mitarbeiter. 26 Abschnitte berichten über den Rest der Hydrolasen, über die Nukleasen, Amidasen, Proteasen, die Thrombase und über die synthetisierend wirkende Oxynitrilase. Dann beginnt der Hauptabschnitt über Desmolasen und die Enzyme der biologischen Oxydation und Reduktion.

Wieder werden Diffusion, selektive Adsorption und andere kolloidchemische Verfahren zur Isolierung der Fermente angewandt. Bei der Urease, die gegenüber Spuren gewisser Schwermetalle äußerst empfindlich ist, vermutet J. B. Sumner, daß die sogenannten „Auxostoffe" durch Inaktivierung jener Gifte wirken. Kurz danach erklärt K. Myrbäck die Bildung von Pepsin aus Pepsinogen durch Wegnahme eines vorher an Pepsin gebundenen Hemmungsstoffes. Bei der Aktivierung des Papains durch H_2S und Thiole soll es sich nach W. Grassmann dagegen nicht allein um Wegnahme eines Hemmungskörpers handeln.

Drei Abschnitte von M. Kunitz, H. Northrop und M. L. Anson (alle in Princeton) sind der Kristallisation von Fermenten gewidmet. Über Labwirkungen berichten sowohl Myrbäck im Abschnitt über Pepsin, wie H. Holter im Abschnitt über die Chymase. E. Wöhlisch, der mit der Thrombose auch die Blutgerinnung behandelt, deutet die Wirkung der Oxalate, Zitrate und Fluate in der üblichen Weise durch eine Inaktivierung des Ca. Die damit nicht ganz im Einklang stehenden Veröffentlichungen von Druckrey und Noda über Gerinnungsförderung durch sehr kleine Oxalatmengen sind erst nach Ablieferung des Manuskriptes erschienen. Besonders erwähnenswert ist noch E. Abderhalden's Methodik der Hervorrufung, der Isolierung und des Nachweises der Abwehrfermente.

R. E. Liesegang (Frankfurt a. M.).

Abwehrfermente (Die Abderhaldensche Reaktion). Von E. Abderhalden. 6. völlig neu bearbeitete Auflage. VI, 155 Seiten mit 19 Abbildungen. (Dresden und Leipzig 1941, Theodor Steinkopff.) Preis kart. RM 8.—.

Mit der 6. Auflage der „Abwehrfermente" legt Abderhalden ein völlig neu geschriebenes Werk vor.

Bei aller prinzipieller Wichtigkeit der Abderhaldenschen Reaktion haben technische Schwierigkeiten (Notwendigkeit wiederholter Blutentnahme) früher eine allgemeine und verbreitete Anwendung verhindert. Durch den Nachweis des Übertritts der Abwehrfermente in den Harn ist nun ein Weg zu einer wesentlich vereinfachten Methodik und damit für eine allgemeine Anwendbarkeit der Abwehrproteinasereaktion zur Beantwortung zahlreichster Fragen auf den Gesamtgebieten der Medizin und der allgemeinen Biologie gegeben. Diese neue Methodik ist in dem vorliegenden Werk bis ins Einzelste genau dargestellt, so daß einer allgemeinen Anwendung der Abderhalden'schen Reaktion (A. R.) jetzt nichts mehr im Wege stehen dürfte.

Die Fülle der Anregungen zur Verwendung der A. R. konnte selbst im vorliegenden Werk nur in großen Zügen angedeutet werden. Es gibt wohl kaum ein medizinisch-biologisches Gebiet, bei dem nicht schon vielversprechende Anfangserfolge vorliegen. Handelt es sich doch bei der A. R. um eine Methode zur Differenzierung biologischer Substrate von einer Feinheit, wie sie anders nicht zur Verfügung steht. Auf medizinischem Gebiet sei auf die Tumordiagnostik einschließlich der durch die Organspezifität gegebenen Lokalisationsmöglichkeit hingewiesen; bei Störungen in der Funktion von Hormonorganen, bei dem Nachweis der Veränderungen von Eiweißstoffen in Geweben bei der Strahlentherapie, bietet sie auf keinem anderen Wege zu erzielende Einblicksmöglichkeiten. Besonders interessant sind die über die serologischen Feststellungen hinausreichenden Erkenntnis- und Deutungsmöglichkeiten, die durch die A. R. bei Infektionskrankheiten gegeben sind. [Ref. erhofft besonders auch Möglichkeiten zur Feststellung von Verwandtschaftsbeziehungen innerhalb bestimmter Gruppen von Mikroorganismen und Einblicke in den Mechanismus der Mikrobenvariabilität bzw. Mutation.)

Auch auf dem Gebiet der Vererbungs- und Rassenforschung, auf dem vielversprechende Anfänge vorliegen, dürften noch wichtigste Ergebnisse zu erzielen sein. Kolloidchemisch interessieren besonders die feinsten Differenzierungsmöglichkeiten, die auf dem Gebiet der Eiweißchemie nach den vorliegenden Ergebnissen möglich und vor allem noch zu erwarten sind. Es ist wirklich sehr zu hoffen, daß von der A. R. in weitestgehendem Maße auf allen Gebieten der Medizin und der Biologie Gebrauch gemacht werden wird. Die Ergebnisse in Gestalt neuer und verfeinerter Erkenntnisse werden nicht ausbleiben, denn es ist wohl selten — wie bei der Abderhalden'schen Reaktion — ein Phänomen zu einer Forschungs- und diagnostischen Methodik ähnlich universeller Anwendbarkeit entwickelt worden. H. Knöll (Jena).

Patent-Teil.

Herstellung und Anwendung aktiver Stoffe, I.*

Von Dr.-Ing. Franz Krczil (Aussig/Elbe).

(Schluß)

(Eingegangen am 4. Februar 1941)

II. Anwendung aktiver Stoffe.

A. Trocknen von Gasen, Dämpfen, Flüssigkeiten und festen Stoffen.

1. Trocknen von Gasen.

Bei der Trocknung von Luft oder Gasen vermittelst aktiver Stoffe bietet die Abführung der bei der Wasserdampfaufnahme der aktiven Stoffe auftretenden Adsorptionswärme gewisse Schwierigkeiten.

Von E. Altenkirch[21]) ist nun eine, im übrigen in konstruktiver Hinsicht äußerst komplizierte Vorrichtung zur Trocknung von Gasen oder Luft entwickelt worden, welche diesen Nachteil nicht zeigen soll. In dieser Vorrichtung strömen die zu trocknenden Gase an aktiven Stoffen, wie Kieselgel, Bleicherde usw., und an dünnen, aus hygroskopischem zellstoffhaltigem Material bestehenden Wärmeaustauschflächen, die einseitig entweder mit einem lockeren hygroskopischen Stoff oder mit einer dünnen, für Wasserdampf praktisch undurchlässigen Schicht versehen sind, entlang.

In der Fig. 4 ist eine solche Trockenvorrichtung im Schnitt dargestellt.

In der Fig. 4 bezeichnet 1 einen Behälter mit rechteckigem Querschnitt, der vier Abschnitte enthält. In dem ersten Abschnitt tritt die Kühlluft bei der Adsorptionsperiode durch die Öffnung 2 ein und durch die Öffnung 3 aus, während die Heizluft bei der Regenerationsperiode zweckmäßig durch die Öffnung 3 ein- und durch die Öffnung 2 austritt. Dieser erste Abschnitt enthält Rohre 4, die in der Strömungsrichtung der zu behandelnden Luft angeordnet und in Rohrböden 5 eingesetzt sind. Die Rohre bestehen aus hygroskopischem Material, beispielsweise Pappe. Diese Rohre sind von äußeren Rohren 7 umgeben, die aus dem gleichen Material bestehen, aber an der Innen- oder Außenseite durch einen Lackanstrich praktisch undurchlässig für Wasserdampf gemacht worden sind.

Der Zwischenraum zwischen den Rohren 7 und 4 ist durch einen aktiven Stoff 8 ausgefüllt. Die beiden Enden des Ringraumes zwischen den Rohren 7 und 4 sind mit ringförmigen Holzstöpseln 9 verschlossen und durch einen feuchtigkeitsdichten Überzug gegen Wasserdampf abgedichtet.

Der zweite Abschnitt des Behälters 1 enthält Rohre 11 und 12 aus Pappe, die senkrecht zur Strömungsrichtung der zu behandelnden Luft angeordnet und in diesem Abschnitt als Rohrboden ausgebildeten Teil der Behälterwand 1 eingesetzt sind.

Die Rohre 11 sind auf der Innenseite mit Aluminiumfolie 10 ausgekleidet. Die Rohre 12 bestehen aus einer flüssigkeitsdurchlässigen Papierumhüllung für die aus Papiermaché bestehende Füllung 13, die auf dem durch einen Innenanstrich praktisch feuchtigkeitsdicht gemachten Papprohr 14 aufgewalzt ist.

Die Rohre 11 und 12 münden in Hauben 28, die die durch Rohrstutzen 32 eintretende Kühlluft verteilen bzw. die durch Rohrstutzen 33 austretende Abluft zusammenfassen.

Der dritte Abschnitt der Vorrichtung enthält einerseits von außen feuchtigkeitsdicht verkleidete Papprohre 15 und andererseits feuchtigkeitsdurchlässige Rohre 16. Der Zwischenraum 37 zwischen den

* Erster Teil der Arbeit: Kolloid-Z. 94, 379 (1941).

[21]) DRP. 692693, E. Altenkirch.

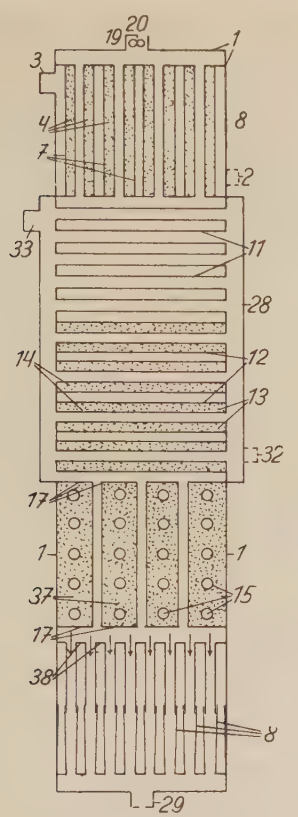


Fig. 4. Vorrichtung zum Trocknen von Gasen.

gekreuzt angeordneten Rohren 15 und 16 ist mit Kieselgel angefüllt.

Der letzte Abschnitt enthält die zusammengesteckten konischen Rohre 18, die aus innen mit Folie ausgekleideten Rohren aus Pappe bestehen. Diese Rohre, die in die Rohrböden 38 eingesetzt sind, dienen insbesondere der nachträglichen Abkühlung der entfeuchteten Luft.

In dieser Vorrichtung tritt die feuchte Luft während der Adsorptionsperiode durch den Lüfter 19 gefördert, durch die Öffnung 20 in den ersten Abschnitt der Vorrichtung ein. Sie geht dann in Richtung der Pfeile durch die Adsorptionsrohre 4 und gibt dort einen großen Teil ihrer Feuchtigkeit an diese Rohre und die hinter diesen befindlichen aktiven Stoffe 8 ab. Die dabei entstehende Adsorptionswärme wird durch die Rohre 7 an die durch die Öffnung 2 ein- und durch die Öffnung 3 austretende Kühlluft abgegeben.

Die von Wasserdampf zum Teil befreite Luft tritt nun in den zweiten Abschnitt des Adsorptionsbehälters und trifft hier zunächst auf das senkrecht zur Strömungsrichtung angeordnete Rohrbündel der Rohre 11. Durch diese wird weiter Wasserdampf aus der zu trocknenden Luft aufgenommen. Die weiter getrocknete und gut gekühlte Luft gelangt nun zu dem Rohrbündel der Rohre 12, wo sie eine besonders große Adsorptionskapazität vorfindet.

In dem dritten Abschnitt ist eine größere Menge von Adsorptionsstoffen vorgesehen. Die zu behandelnde Luft strömt durch die Rohre 16, welche die aufgenommene Feuchtigkeit an die hinter ihnen liegenden Rohre 37 abgeben.

Im letzten Abschnitt wird dann die trockene Luft gekühlt, indem sie durch die Rohre 18 geht. Die Kühlluft tritt hierbei in den die Kühlrohre umgebenden Luftraum durch die Öffnungen 39 ein und durch die Öffnung 40 aus. Die getrocknete und gekühlte Luft verläßt die Trockenvorrichtung bei 29.

2. Trocknen von Dampf—Flüssigkeitsgemischen.

Die Trocknung von leichtverflüssigbaren Gasen, die neben der gasförmigen Phase infolge Teilverflüssigung auch verflüssigte Gase enthalten, bereitete bisher gewisse Schwierigkeiten, da für die Wahl des wasseraufnehmenden Stoffes bei Gasen und Flüssigkeiten voneinander abweichende Gesichtspunkte maßgebend sind, so daß die Trocknungsanlage recht umständlich im Aufbau und in der Bedienung wird.

Von R. Gerlach[22]) wurde nun gefunden, daß man in Fällen, in denen es sich gleichzeitig um die Trocknung von Gasen und die Entwässerung von Flüssigkeiten handelt, zweckmäßig so vorgeht, daß man das Gas, z. B. das bei der Kühlung nicht verflüssigte Gas, mit einem aktiven Stoff, besonders mit aktiver Kieselsäure, trocknet, dann dieses trockene Gas als Entwässerungsmittel für die Flüssigkeit, also z. B. das bei der Kühlung verflüssigte Gas, benutzt und schließlich hierbei wieder feucht gewordenes Gas in einem nachgeschalteten zweiten Trockner nochmals trocknet.

Eine solche Vorrichtung zum gleichzeitigen Trocknen von Gasen und Flüssigkeiten zeigt Fig. 5 in schematischer Darstellung.

Das durch a eintretende warme und wasserdampfgesättigte Gasgemisch wird im Kühler b gekühlt und dabei zum Teil verflüssigt. Die gebildete Flüssigkeit wird im Abscheider c abgeschieden. Das ausgefällte Wasser wird bei d abgelassen. Das nicht verflüssigte

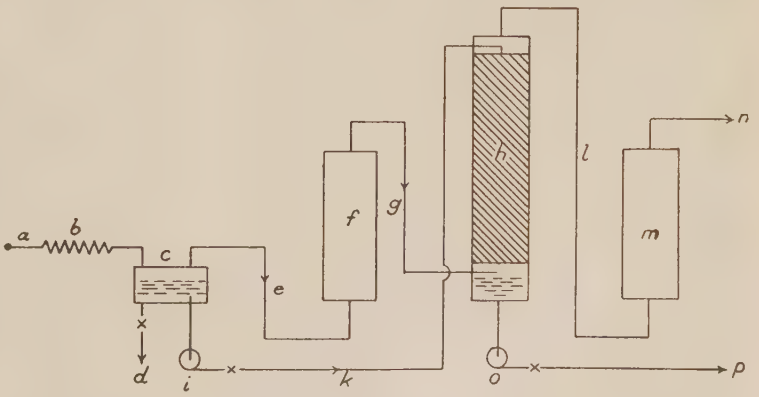


Fig. 5.
Vorrichtung zur gleichzeitigen Trocknung von Gasen und Flüssigkeiten.

[22]) DRP. 679278, I. G. Farbenindustrie A. G.

feuchte Gas geht durch die Leitung e zu dem mit aktiver Kieselsäure beschickten Gastrockner f, das trockene Gas durch Leitung g zur Entwässerungsvorrichtung h. Die wasserhaltige Flüssigkeit wird von Pumpe i durch Leitung k ebenfalls zur Entwässerungsvorrichtung h gefördert. In dieser Vorrichtung, die nach Art eines Gegenstromwaschers gebaut ist, rieselt die wasserhaltige Flüssigkeit von oben nach unten und steigt das trockene Gas von unten nach oben. Das wieder feucht gewordene Gas geht durch Leitung l, den mit aktiver Kieselsäure beschickten Gastrockner m und wiederum trocken durch Leitung n. Die wasserfreie Flüssigkeit gelangt mit Hilfe der Pumpe o durch Leitung p zur Weiterverarbeitung.

In dieser Vorrichtung treten z. B. bei a stündlich 1000 cbm eines gasförmigen, wasserdampfgesättigten Kohlenwasserstoffgemisches mit 17,0 Proz. Butan ein (Druck 14 atü, Temperatur 39°). Dieses wird im Kühler b auf 8° gekühlt, wobei sich 31 Proz. des Gases verflüssigen und 3089 g Wasser ausfallen. Flüssigkeit und Wasser scheiden sich im Abscheider c ab.

Das Wasser wird bei d abgelassen. Das nicht verflüssigte feuchte Gas (694 cbm mit 4,3 Proz. Butan und 373 g Wasser) geht durch Leitung e zum Gastrockner f und wird dort mittels aktiver Kieselsäure getrocknet. Das trockene Gas geht durch Leitung g zur Entwässerungsvorrichtung h. Die zu entwässernde Flüssigkeit (1,11 cbm mit 45,7 Proz. Butan und 40 g Wasser) wird von Pumpe i durch Leitung k ebenfalls zur Entwässerungsvorrichtung h gefördert. Das wieder feucht gewordene Gas (40 g Wasser) geht durch Leitung l, Gastrockner m und wiederum trocken durch Leitung n; die entwässerte Flüssigkeit mit Hilfe der Pumpe o durch Leitung p zur Weiterverarbeitung.

3. Trocknen von Flüssigkeiten.

Die Entwässerung von Alkohol mittels hydrophiler Stoffe, wie Kieselgel, wurde bisher nur in der Dampfphase durchgeführt. In flüssiger Phase ist die Trocknung von Äthylalkohol mit Tonerdegel oder Kieselgel bisher nicht gelungen; der durch Rektifikation erhältliche, im besten Falle 79 volumprozentige Alkohol konnte nicht weiter entwässert werden.

Die Trocknung eines solchen wasserhaltigen Alkohols gelingt nun M. Stauber[23]) auch in flüssiger Phase dadurch, daß er dem wässerigen Alkohol ein mit Wasser nicht, mit Alkohol gut mischbares Lösungsmittel, z. B. Grenzkohlenwasserstoffe, Benzin, chlorierte Kohlenwasserstoffe, ferner hydrierte aromatische Kohlenwasserstoffe, zusetzt und dieses Gemisch vermittelst hydrophiler Adsorbentien, wie Kieselgel in seinen verschiedenen Formen, als eng- und weitporiges Gel oder Aluminiumoxydgel, entwässert. Die erhaltenen wasserfreien alkoholhaltigen Filtrate können dann auf dem Wege einfacher Destillation in ihre Komponenten getrennt werden.

Eine Filterröhre von 30 mm lichtem Durchmesser und 1000 mm Länge wird mit etwa 650 mm Kieselgel in einer Korngröße von 1 bis 3 mm gefüllt. Das Kieselgel lagert auf einem Siebboden. Aus einer unten tubulierten Flasche von etwa 5 Liter Inhalt, die höher als die Filterröhre steht, läßt man eine Mischung von Benzin (spez. Gew. 0,7) und 97volumprozentigen Alkohol (2,2 Volumina Benzin auf 1 Volumen Alkohol) langsam auf das Kieselgel auftropfen. Die Benzin—Alkohol-Mischung durchdringt die Filterschicht und fließt am unteren Ende der Röhre in das Auffanggefäß ab. Die Prüfung des Filtrats ergibt die Abwesenheit von Wasser. Das Wasser reichert sich im Kieselgel, besonders in den oberen, zunächst mit der Flüssigkeit in Berührung kommenden Zonen, an, wodurch die Wirksamkeit des Gels allmählich abnimmt und wieder Wasser im Filtrat nachgewiesen werden kann. Durch Hintereinanderschalten mehrerer Filterröhren ist eine weitgehende Ausnutzung des Gels möglich. Bei Durchbruch des Wassers muß das Filter regeneriert werden. Durch Einleiten von direktem Dampf wird zunächst das noch anhaftende Benzin—Alkohol-Gemisch ausdestilliert und hierauf das Gel durch Behandlung mit Heißluft getrocknet. Nach Abkühlung ist das Filter von neuem betriebsbereit.

[23]) DRP. 691863, Geb. Herrmann.

4. Trocknen fester Stoffe.

Die Verwendung von hydrophilen aktiven Stoffen, wie Kieselsäuregel, zum Trocknen sind dort Grenzen gesetzt, wo in dem zu entwässernden Gut noch Stoffe enthalten sind, die vom Kieselgel ebenfalls adsorbiert werden. So lassen sich zwar ätherische Öle enthaltende Pflanzen über Kieselgel trocknen, gleichzeitig werden aber auch die ätherischen Öle der Pflanzen infolge Adsorption an dem Kieselgel entzogen.

Nach neueren Feststellungen der Firma Dr. Madaus & Co[24]) ist es jetzt auch möglich, solche Stoffe mit Hilfe von aktiven Stoffen zu trocknen, und zwar dann, wenn man das zur Trocknung anzuwendende aktive Gel, z. B. Aluminiumoxydgel oder Kieselgel, vorher mit dem flüchtigen Stoff belädt, der aus dem zu trocknenden Gut nicht entzogen werden soll.

Neben dem hydrophilen Gel können auch Mischungen dieser mit einem hydrophoben Adsorbens, wie aktive Kohle, zur Anwendung gelangen.

So werden z. B. 500 g einer Verreibung von frischer Salvia officinalis mit 0,13 Proz. ätherischem Öl in einen Exsikkator gebracht, in welchem sich 700 g Kieselsäuregel, das mit 21 g Oleum salviae beladen wurde, befinden. Nach einem Monat enthält das Salviapräparat einen Gehalt an ätherischem Öl von 0,10 Proz.

500 g einer unter sonst gleichen Bedingungen über 700 g Kieselgel ohne Zusatz aufbewahrten Verreibung von frischer Salvia officinalis hatte nach der gleichen Aufbewahrungsdauer nur noch einen Gehalt von 0,05 Proz. von ätherischem Öl.

B. Gewinnung oder Wiedergewinnung von Lösungsmitteln, Motortreibmitteln usw.

1. Allgemeine Verfahren.

Die Bedienung der zur Gewinnung bzw. Wiedergewinnung von Gasen oder Dämpfen aus solchen enthaltenden Gas—Dampf-Gemischen mittels aktiver Stoffe vorgesehenen Anlagen erfolgt gewöhnlich von Hand aus und erfordert deshalb eine sorgsame Überwachung, da an jedem Adsorber acht Leitungen mit je einem Absperrventil in einer durch den Arbeitsvorgang bedingten Weise zu bedienen sind.

Von der Bamag-Meguin A. G.[25]) ist nun eine selbsttätige Steuerung der Schalteinrichtungen entwickelt worden. Bei dieser selbsttätigen Steuerung werden die die Absperreinrichtungen betätigenden elektromotorischen, hydraulischen oder pneumatischen Antriebe von einer Kraftquelle gesteuert, die

[24]) DRP. 656890, Dr. Madaus & Co.
[25]) DRP. 671554, Bamag-Meguin A. G.

nach Einschaltung von Hand oder durch einen Zeitschalter den Abschluß zweier Abschlußorgane in zwei zum Adsorber führenden und vom Adsorber abzuführenden zusammengehörigen Leitungen veranlaßt, wobei die Ausschaltung der steuernden Kraftquelle erfolgt, und daß nach Abschluß der genannten Absperreinrichtungen durch diese selbst eine zweite Einschaltung der steuernden Kraftquelle erfolgt, die die Öffnung zweier weitererAbsperreinrichtungen veranlaßt, die entsprechend der Arbeitsweise der Anlage, z. B. der Aktivkohleanlage, zu öffnen sind.

2. Wiedergewinnung von Dämpfen.

Von E. Reisemann[26]) ist vor Jahren[27]) ein Verfahren entwickelt worden, bei welchem die Wiederaustreibung von Dämpfen oder Gas—Dampf-Gemischen aus großoberflächigen Körpern, z. B. Aktivkohle oder Kieselgel, mittels Spüldampf unter Druck erfolgt. Man arbeitet hierbei bei Drucken, die höher sind, als sie durch die Widerstände der Leitungen und den Gegendruck der Entlüftungsleitung des Kondensators an sich gegeben sind.

Diese Druckerhöhung läßt sich nach neueren Feststellungen der Metallgesellschaft[28]) auch zur Kraftersparung ausnutzen.

Mit besonderem Vorteil läßt sich diese Arbeitsweise beim Austreiben von tiefsiedenden Kohlenwasserstoffen anwenden. Man nimmt das Ausdämpfen und die Kondensation unter einem Druck von mehr als 6 Atmosphären vor, so daß in der Kondensationsanlage eine Verflüssigung der tiefsiedenden Kohlenwasserstoffe erfolgt.

3. Gewinnung von Gasol oder Motortreibmitteln.

Technische Adsorptionsstoffe, insbesondere Aktivkohle, werden in der letzten Zeit auch zur Gewinnung von sogenannten Gasolgasen, wie Propan, Propylen, Butan und Butylen, aus Kohlendestillationsgasen, Abgasen der Benzinsynthese usw. herangezogen.

Zur Reingewinnung werden die Gasolgase nach ihrer Adsorption an Adsorptionsmitteln aus diesen ausgedämpft, wobei die Gasole in stark angereichertem Gemisch gasförmig aufgefangen werden. Die Ausdämpfgase werden dann verflüssigt. Bei dieser Verflüssigung treten große Mengen von Abgasen auf, die bisher den Frischgasen zugesetzt wurden. Hierdurch wird die Gewinnung an Gasolgasen aus dem Gasgemisch in der gleichen Anlage stark herabgesetzt.

Von W. Grimme[29]) ist eine abweichende Aufarbeitungsweise für die Abgase der Gasolverflüssigung vorgeschlagen worden, bei der die nach Abscheidung der verflüssigten Gasole übrigbleibenden gasolhaltigen Abgase unter erhöhtem oder gewöhnlichem Druck gespeichert und für sich allein durch das bei der Behandlung mit dem ursprünglichen Gasgemisch schon beladene Adsorptionsmittel vor Beginn der Ausdämpfung bei gewöhnlichem oder erhöhtem Druck geleitet.

Diese Abgase werden dabei entgegen der üblichen Strömungsrichtung der ursprünglichen Gase bei der Beladung durch die Adsorber hindurchgeleitet. Die mit Gasol aus den ursprünglichen Gasen beladene Aktivkohle nimmt aus den Restgasen der Gasolverflüssigung bei dieser Nachadsorption noch die in den letzteren Gasen vorhandenen Gasolmengen auf.

1000 cbm Synthesegas der Fischer-Tropsch-Synthese, das neben Kohlendioxyd, Kohlenoxyd, Wasserstoff und Stickstoff noch 40 g Benzindampf je Kubikmeter und 15 g Gasol je Kubikmeter enthält, wird durch einen Aktivkohlebehälter von unten nach oben geleitet, bis das austretende Gas Spuren von Gasol aufweist. Zu diesem Zeitpunkt enthält die Kohle etwa 1 Gew.-Proz. Gasol. Wird daran anschließend die Ausdämpfung vorgenommen, so läßt sich nach Kondensation des Wassers und der Benzindämpfe ein Gas gewinnen, welches 15 Vol.-Proz. Kohlendioxyd, 15 Vol.-Proz. Methan, 10 Vol.-Proz. Äthan, 30 Vol.-Proz. Propan und 30 Vol.-Proz. Butan enthält.

Im Lauf des Stabilisierens lassen sich unter normalen Stabilisationsbedingungen 75 Proz. der Gasolbestandteile: Propan—Butan als Flüssiges abscheiden, während 25 Proz. der Gasolbestandteile im Abgas unverflüssigt entweichen, und zwar beträgt die Konzentration vom Gasol im Abgas etwa 22 Vol.-Proz., entsprechend 450 g Gasol je Kubikmeter Abgas. Um dieses unverflüssigt gebliebene Gasol wiederzugewinnen, wird das Abgas bei der älteren Arbeitsweise dem ursprünglichen Synthesegas zugemischt, wobei der Gasolgehalt dieses von 15 auf 18 steigert.

Infolge der höheren Gaskonzentration können nur noch etwa 800 cbm des Gases an Stelle von 1000 cbm bis zum Durchbruch des Gasols durch die gleiche Kohlenmenge geleitet werden, so daß infolge der zusätzlichen Rückgewinnung von Gasol die Zahl der Ausdämpfungen um ein Fünftel steigt.

Wird jedoch das gasolreiche Stabilisationsgas von oben angegebener Zusammensetzung für sich gespeichert und dem Adsorber unverdünnt zugeführt, nachdem er mit 1000 cbm Synthesegas bis zum Gasoldurchbruch beladen war, so nimmt die vorbeladene Kohle das Gasol daraus zusätzlich auf.

Beim Austreiben eines mit Gasol oder anderen niedrigsiedenden Kohlenwasserstoffen beladenen aktiven Stoffes erhält man kein einheitliches Gasgemisch, da zu Beginn der Abtreibeperiode Gasgemische erhalten werden, die schwerer adsorbierbare Gase enthalten, während die im weiteren Verlaufe des Abtreibens anfallenden Gasgemische in zunehmendem Maße die leichteren adsorbierbaren Gase enthalten.

Um ein an Wertstoffen reiches Abtreibegas zu erhalten, mußte man das gesamte abgetriebene Gas zu seiner Konzentration nochmals einer Adsorption unterwerfen.

Nach einem von A. Engelhardt[30]) ausgearbeiteten Verfahren werden die zu Beginn bzw. im ersten Teil des Austreibeprozesses entweichenden Gase, ohne sie durch Behandlungsgase zu verdünnen, einer nochmaligen Adsorptionsbehandlung in einem Adsorber unterworfen, der in gleicher Weise wie der vorgeschaltete beladen worden ist. Dieser Adsorber vermag beim Durchleiten der Gase aus der ersten Abtreibeperiode noch weiterhin adsorbierbare Stoffe aufzunehmen, und zwar infolge der Konzentrationsunterschiede, die zwischen den Beladungsgasen und den Gasen der ersten Abtreibeperiode bestehen.

Auf diese Weise kann man in einem Arbeitsgang ein an bestimmten Stoffen in hohem Maße angereichertes Gas erhalten.

---

[26]) DRP. 545193, Metallgesellschaft A. G.
[27]) F. Krczil, Kolloid-Z. 62, 361 (1933).
[28]) DRP. 693327, Metallgesellschaft A. G.
[29]) DRP. 677865, Steinkohlen-Bergwerk „Rheinpreußen".
[30]) DRP. 689414, Carbo-Norit-Union Verwaltungs G. m. b. H.

Die aus technischen Gasen, wie Koksofengas oder ähnlichen Gasen, bei der Adsorption an aktiven Stoffen gewonnenen, unter Anwendung von Druck verflüssigbaren Treibstoffe enthalten mehr oder weniger große Mengen von Harzbildnern, die zu einer Verharzung der Ventilschäfte und sonstiger Motorteile neigen und infolgedessen zum Betriebe von Explosionsmotoren nicht ohne weiteres geeignet sind.

Nach W. Grimme[31]) lassen sich nun diese Harzbildner dadurch entfernen, daß man das aus Koksofengasen oder ähnlichen Gasen durch Adsorption an Aktivkohle oder Kieselgel abgetrennte und unter Druck bei normaler Temperatur verflüssigbare Gasgemisch, das aus zwei bis fünf Kohlenstoffatome im Molekül enthaltenden Gliedern der Paraffin- und Olefinkohlenwasserstoffe besteht, vor seiner Verdichtung auf 20—30 Atmosphären von den bei etwa 3—6 Atmosphären verflüssigbaren Bestandteilen befreit. Das bei der Verdichtung des abgetriebenen Gasgemisches bei etwa 3—6 Atmosphären erhaltene flüssige Erzeugnis enthält praktisch die gesamten Harzbildner. Es wird für sich gesondert abgezogen und nur der über 0 Atmosphären noch gasförmige Rest auf einen Enddruck von etwa 30 Atmosphären zwecks Gewinnung eines flüssigen Treibgases verdichtet.

In bestimmten Fällen, und zwar dann, wenn die Wasseraustreibung im Adsorber von oben nach unten erfolgt, läßt sich die Entfernung der in Treibstoffen vorhandenen Harzbildner gleichzeitig während der Gewinnung der Treibstoffe durch Adsorption an aktiver Kohle durchführen, wenn man nach H. Rüping[32]) das Austreiben und die Kondensation der an Kohle adsorbierten Treibstoffdämpfen in der Weise durchführt, daß man die bereits während der Austreibperiode flüssig anfallenden Treibstoffe durch das weiterhin austretende Spüldampfgemisch sogleich wieder verflüchtigt und hierauf erst die Treibstoffe kondensiert.

Die Durchführung dieses Verfahrens kann in der in Fig. 6 wiedergegebenen Vorrichtung erfolgen.

In der Fig. 6 ist A ein Adsorber, mit B ist eine Waschvorrichtung und mit C ein Kondensator bezeichnet.

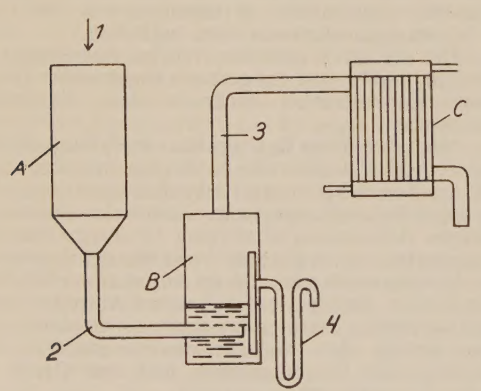


Fig. 6. Vorrichtung zur Gewinnung von harzfreien Treibstoffen.

[31]) DRP. 673961, Ruhrchemie A. G.
[32]) DRP. 693508, Carbo-Norit-Union Verwaltungs G. m. b. H.

Bei der Regeneration des Adsorbers A tritt Spüldampf in Richtung des Pfeiles 1 in den Adsorber A ein. Der Spüldampf trifft zunächst auf die oberen Schichten des Adsorptionsmittels und führt aus diesen die dort adsorbierten Treibstoffe dampfförmig mit sich fort. Im weiteren Verlauf seines Durchganges durch das Adsorptionsmittel trifft das Wasserdampf-Treibmittel-Gemisch sodann auf kältere Adsorptionsmittelschichten, in denen sich die Dämpfe anfangs mehr, später in immer geringer werdendem Maße kondensieren, so daß die unteren Schichten des Adsorptionsmittels von kondensiertem Treibstoff durchrieselt werden. Im weiteren Fortschreiten des Adsorptionsprozesses wird die Kondensatbildung in den unteren Schichten des Adsorptionsmittels immer weniger, bis schließlich nur noch Dämpfe aus dem Adsorber austreten.

Über die Leitung 2, die am Ende mit Austrittsöffnungen, z. B. in Form von Sprühdüsen, versehen ist, treten anfangs im wesentlichen nur die aus dem Adsorber ablaufenden flüssigen Bestandteile in das Waschgefäß B ein. Im weiteren Verlauf des Ausdämpfens wird der Antrieb der aus dem Adsorber austretenden flüssigen Bestandteile immer kleiner, der der dampfförmigen dagegen immer größer. Schließlich tritt im wesentlichen nur noch ein Gemisch von Wasserdampf und Treibstoff aus dem Adsorber aus und in das Waschgefäß B ein. Durch den Wasserdampf des aus dem Adsorber kommenden Dampfgemisches werden die Treibstoffe im Waschgefäß unter Zurücklassung der unerwünschten schwer- oder nichtflüchtigen Bestandteile von neuem verflüchtigt und treten über die Leitung 3 in den Kondensator C ein, wo sie verflüssigt werden. Durch Scheidung von dem mitgeführten Wasser werden sie danach in reinem Zustand in bekannter Weise gewonnen. Die in dem Waschgefäß sich abscheidenden unerwünschten Bestandteile werden zweckmäßig mit der Waschflüssigkeit, z. B. dem wässerigen Kondensat, durch einen Syphonüberlauf 4 entfernt.

4. Gewinnung von Treibstoffen durch kombinierte Ab- und Adsorption.

Zur Rückgewinnung des Leichtbenzins aus den aus Schwel-, Spalt- oder Hydrierbenzin durch Erwärmen abgetrennten leichtsiedenden Anteilen unterwerfen E. Hochschwender und E. Schick[33]) diese einer Waschung mit Öl unter Druck und leiten die Dämpfe dann anschließend über poröse Stoffe.

Diese kombinierte Arbeitsweise hat den Vorteil, daß mit dem Waschöl große Gasmengen verarbeitet werden können und aus den verbleibenden, mengenmäßig kleineren und weniger konzentrierten Gasen dann durch die porösen Massen die schwersten Bestandteile vollständig herausgenommen und angereichert werden, wobei schon aufgenommene leichtere Bestandteile im Maße der erhöhten Aufnahme der schweren Bestandteile wieder aus der porösen Masse verdrängt werden, so daß diese schon eine gewisse Stabilisierung vornimmt.

Bei Verwendung von aktiver Kohle allein würde eine zu starke Beanspruchung der Kohle entstehen; mit Waschölen allein würde wieder aus den wasserstoffhaltigen Kreislaufgasen der Druckhydrierung ein zu hoher Wasserstoffverlust durch Lösung in Waschöl erfolgen.

[33]) DRP. 682244, I. G. Farbenindustrie A. G.

Aus den flüssigen Produkten, die bei der Druckhydrierung von Schwelteer gewonnen wurden, wird durch Erwärmung auf etwa 50° neben einem Rohbenzin ein Gas gewonnen, das etwa 16 Proz. Äthan, 40 Proz. Propan, 30 Proz. Butan und etwa 14 Proz. Pentan enthält. Durch Waschung des Gases mit Waschöl bei 2 at Druck erhält man ein Gas mit etwa 25 Proz. Äthan, 52 Proz. Propan, 20 Proz. Butan und etwa 3 Proz. Pentan.

Dieses Gas wird mit aktiver Kohle, die unter Verwendung von Zinkchlorid hergestellt wurde, behandelt, wodurch es von Pentan befreit wird. Die aus dem Waschöl und der aktiven Kohle durch Erhitzen zurückgewonnenen leichten benzinartigen Produkte werden bei 15—20 at in einer Kolonne destilliert und die dabei gewonnenen Benzine, die frei sind von Äthan und Propan, einem Benzin, das arm an unter 100° siedenden Anteilen ist, beigemischt. Man erhält so ein Benzin, das genügend Anteile unter 100° besitzt, so daß ein leichtes Anspringen im Motor sichergestellt ist, das aber beim Gebrauch nur geringe Verdampfungsverluste zeigt.

C. Gewinnung gelöster Stoffe.

Die Gewinnung von gelösten Stoffen mit Hilfe von Adsorptionsmitteln erfolgte bisher ausschließlich durch Adsorption der ersteren an der aktiven Oberfläche des Adsorptionsmittels.

Bestimmte Stoffgruppen, und zwar Kationen, werden neuerdings auch mit Hilfe von kationenaustauschenden kohlenstoffhaltigen Stoffen aus ihren Lösungen gewonnen.

Eine solche kationenaustauschende Eigenschaft besitzen, wie bereits erwähnt, z. B. die durch Behandlung von kohlenstoffhaltigen Stoffen mit Säuren, z. B. Schwefelsäure, erhaltenen Kohlen oder die nach W. Harz und F. Gerstner[34]) mit 40proz., konzentrierter oder rauchender Salpetersäure nachbehandelte Aktivkohle.

Die nach dem zuletzt genannten Verfahren hergestellten Kationenaustauscher eignen sich besonders zur Gewinnung von Metallen aus wässerigen ammoniakalischen Lösungen, Ablaugen usw. Mit Hilfe dieser Stoffe kann z. B. Kupfer aus Spinnwassern, wie sie bei der Kupferoxydammoniakkunstseideherstellung anfallen, gewonnen werden.

Die Kupferaufnahme bzw. die Durchbruchsbeladung des gemäß dem vorbeschriebenen Verfahren hergestellten Kationenaustauschers beträgt bei der Filtrationsgeschwindigkeit von 5 m/Stdn. und einer Kupferkonzentration von 350 mg etwa 7 Proz. Kupfer. Ammoniak bricht hierbei bereits zu Beginn der Adsorption durch.

Die Regenerierung des Austauschers erfolgt mit verdünnter Säure, z. B. 10proz. Schwefelsäure, wobei das festgehaltene Metall, z. B. Kupfer, zum größten Teil wieder herausgelöst wird.

Durch eine erneute Behandlung mit Salpetersäure oder auch durch eine nach mehreren Behandlungen und Regenerierungen erfolgende Behandlung mit Alkalien oder durch eine Kombination beider Behandlungen kann eine in der Filterleistung zurückgegangene Kohle wieder auf ihre ursprüngliche Leistung gebracht werden.

D. Schönen von Wein, Obstwein, Most usw.

Neben den bisher zum Schönen von Trauben-, Obst- oder Beerenwein oder Trauben-, Obst- oder Beerenmost benützten technischen Adsorptionsstoffen, wie Bolus Alba, Kohle, Kieselgur, Ton, finden neuerdings auch nach bestimmten Verfahren hergestellte sogenannte aktive Eisenoxyde für den gleichen Zweck Verwendung.

So haben B. Wullhorst, J. Burkard und K. Hennig[35]) zum Schönen der vorgenannten Weine oder Moste solche amorphe Eisenoxyde vorgeschlagen, die durch Zersetzung von Hydroxyden unter weitgehender Entwässerung und Vermeidung von Glühtemperaturen gewonnen werden.

Arsenhaltiger Wein wird z. B. mit 2 g je Liter Eisenoxyd versetzt, das aus Eisenhydroxyd durch Erhitzen im Luftstrom bei 350° hergestellt wurde. Nach 8 Tagen wird der Wein filtriert.

Für den gleichen Zweck, insbesondere aber zur Entfernung von Arsen und Blei aus den genannten Getränken, eignen sich nach K. Hennig und E. Korinth[36]) auch solche Eisenoxyde, die durch vorsichtige Entwässerung aus ausgeprägt kristallinen, natürlichen oder künstlichen Eisenoxydhydraten hergestellt werden.

Besonders wirksam sind solche Eisenoxyde, die einen Gehalt an Aluminiumoxyd aufweisen.

In einem arsenhaltigen Wein wird ein kristallines Eisenoxyd in einer Menge von 200 g je 100 Liter eingetragen. Im Verlauf von 8 Tagen wird durch mehrfaches Umrühren für möglichst gute Verteilung gesorgt. Alsdann wird der Wein abgestochen und durch ein Anschwemmfilter filtriert. Im Geschmack und Farbe ist der Wein nicht wesentlich verändert. Eisen ist nicht in Lösung gegangen.

In einem bleihaltigen Apfelsaft werden nach einer anderen Ausführungsform 500 g eines kristallinen Eisenoxyds je 100 Liter suspendiert. Bei täglich zweimaligem Aufrühren bleibt der Saft 6 Tage stehen. Darauf wird vom Eisenoxyd abfiltriert. Die analytische Untersuchung ergibt nur noch geringe Spuren von Blei, die nicht mehr gesundheitsschädlich sind.

E. Reinigung von Zuckerlösungen.

Die Reinigung von Zuckersäften oder Zuckerlösungen mit Wasserstoffsuperoxyd hat man vielfach in Gegenwart von oberflächenaktiven oder katalytisch aktiven Stoffen, wie Kieselgur, Kieselgel, Knochenkohle, Tierkohle usw., vorgenommen, da man bisher der Ansicht war, daß die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds zur Erzielung einer guten Entfärbung möglichst rasch erfolgen muß. Infolge der raschen Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds kommt jedoch die bleichende Wirkung des Wasserstoffsuperoxyds nicht voll zur Wirkung.

Eine weit bessere Entfärbung von Zuckersäften läßt sich jedoch nach Feststellungen der Firma E. I. du Pont de Nemours & Co.[37]) erreichen, wenn man die Wasserstoffsuperoxydbehandlung von Zuckersäften in neutraler Reaktion und in Abwesenheit von Stoffen vornimmt, die eine rasche Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds bewirken, und die mit Wasserstoffsuperoxyd vorbehandelte Lösung erst nach völliger oder weitgehender Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds mit adsorbierend wirkenden Entfärbungsmitteln, vorzugsweise mit Entfärbungskohle, behandelt.

---

[34]) DRP. 672489, I. G. Farbenindustrie A. G.

[35]) DRP. 679646, I. G. Farbenindustrie A. G.

[36]) DRP. 679647, I. G. Farbenindustrie A. G.

[37]) DRP. 663021, E. I. du Pont de Nemours & Co.

F. Reinigung von Ölen und Fetten.

Die in Ölen und Fetten vorhandenen ölfremden Begleitstoffe, wie Eiweiß- und Schleimstoffe, können u. a. auch durch konzentrierte Säuren, wie Phosphorsäure, Salzsäure, Schwefelsäure, zerstört und die Zersetzungsprodukte mit Hilfe von adsorbierenden Stoffen, wie Kohle, Bleicherden usw., entfernt werden.

Diese Arbeitsweise weist eine Reihe von Nachteilen auf; das Absitzen und Auswaschen der Säure nimmt eine erhebliche Zeit in Anspruch, ferner stört der Wassergehalt der Öle und Säure beim Filtrieren und schließlich kitten die zur Adsorption der Zersetzungsprodukte der Begleitstoffe zugesetzten Adsorptionsmittel zusammen, so daß die Aufnahme dieser Stoffe erschwert und die Filtration der Öle weiter erschwert wird.

Diese Nachteile können beim Arbeiten mit Phosphorsäure vermieden werden, wenn man nach Feststellungen der Ölwerke Brinckmann & Mergel[38]) neben der Phosphorsäure gleichzeitig oder nacheinander Zellulose verwendet und die von der Säure angegriffenen Schleimstoffe usw. durch Zusatz von Bleicherde oder Kieselgur entfernt.

G. Reinigung von Erdölrückständen.

Bei der früher üblichen Gewinnung von Mineralölen aus Erdölrückständen (Pacura) durch Fraktionierung der Rückstände und Behandeln des Destillats mit Schwefelsäure entstehen Verluste bis zu 40 Proz.

Um diese Verluste herabzusetzen, hat man die Reinigung der Erdölrückstände mit adsorbierenden Stoffen vorzunehmen versucht, wobei man befriedigende Resultate nur erhält, wenn man neben Bleichmitteln noch andere Raffinationsmittel anwendet.

Nach Untersuchungen von C. Creanga[39]) lassen sich nun die asphalt- und harzartigen sowie Oxydations- und Schwefelverbindungen aus den Erdölrückständen dadurch entfernen, daß man die Erdölrückstände mit so großen Mengen Adsorptionsmitteln, wie Bleicherde, Kieselgel, Aktivkohlen, vermischt, daß trockene Pulver erhalten werden und diese darauf mit leichten Kohlenwasserstoffen, wie verflüssigte, bei gewöhnlicher Temperatur gasförmige Kohlenwasserstoffe oder Benzin extrahiert werden.

Zur Durchführung des Verfahrens verfährt man z. B. folgendermaßen. Das auf 120—140° erhitzte Ausgangsmaterial wird mit 2—5 Proz. feinpulverigem Neutralisationsmittel gut vermischt und hierauf allmählich mit 200 Proz. porösem Adsorptionsmittel versetzt und innig gemischt, dann wird das erhaltene trockene Pulver 2 Stunden lang auf 120—140° erhitzt. Nach der Abkühlung wird das Mineralöl durch wiederholtes Schütteln mit Leichtbenzin aus der pulverförmigen Masse herausgelöst. Das Pulver wird hierauf von der erhaltenen Lösung durch Filtrieren abgetrennt, das Benzin wird abdestilliert, und die letzten Benzinspuren werden durch überhitzten Wasserdampf bei 150—200° abgejagt. Je nachdem wie diese Wasserdampfdestillation geführt wird, können auch gewisse leichter siedende Ölanteile hierbei mit entfernt werden.

[38]) DRP. 631224, Ölwerke Brinckmann & Mergell.
[39]) DRP. 661697, C. Creanga.

III. Regenerierung aktiver Stoffe.

A. Entölung und Regenerierung von Bleicherden.

Von den beiden Verfahren zur Entölung und Regenerierung von ölhaltigen Bleicherden[40]), und zwar der Extraktion mit Lösungsmitteln und der Behandlung mit Salzlösungen ist das letztere Verfahren in der letzten Zeit weiterentwickelt worden.

So lassen sich nach R. Lüben[41]) paraffinhaltige Bleicherdepreßrückstände in einfacher und billiger Weise entparaffinieren, wenn man die Preßrückstände längere Zeit mit schwachen Lösungen von in der Hitze Ammoniak abspaltenden Substanzen kocht. Nach beendetem Erhitzen trennt sich das Reaktionsgemisch in mehrere Schichten. Am Boden des Kessels setzt sich die entparaffinierte Bleicherde ab. Darüber befindet sich die wässerige Lösung und zu oberst das geschmolzene Paraffin.

Für die Behandlung der paraffinhaltigen Bleicherde kommen schwach ammoniakalkalische Lösungen, z. B. eine 1,5proz. Ammoniumkarbonatlösung oder eine 2,5proz. Ammoniumbikarbonatlösung zur Anwendung. Als besonders geeignet hat sich Braunkohlengeneratorschwelwasser erwiesen.

500 g paraffinhaltige Preßrückstände, die von der Paraffinreinigung mit Bleicherde herrühren und 42 Gew.-Proz. eines bei 52—54° schmelzenden Paraffins enthalten, werden z. B. 90 Minuten lang mit 4 Liter einer Lösung, die 1,5 Gew.-Proz. Ammoniumkarbonat und 0,3 Gew.-Proz. Ammoniumhydroxyd enthält, gekocht und dann der Ruhe überlassen. Nach dem Erkalten kann das Paraffin als ein zusammenhängender Kuchen von der Lösung abgehoben werden. Man erhält 182,5 g Paraffin, das sind etwa 87 Proz. des in den Preßrückständen enthaltenen Paraffins.

Zum Entölen von öl- oder fetthaltigen Bleicherden hat weiter H. Laue[42]) die Behandlung der ersteren mit Lösungen von solchen Alkalisilikaten vorgeschlagen, bei denen das Verhältnis von SiO_2 zu Me_2O nicht größer als 2 zu 1 ist. Dieser Forderung entsprechen Natriumsilikate in wasserfreier oder kristallwasserhaltiger Form, bei denen das Verhältnis von SiO_2 zu Me_2O 1 zu 1 ist.

Mit diesen Silikatlösungen lassen sich sowohl mineralölhaltige, als auch Öle oder Fette vegetabilischer oder tierischer Herkunft enthaltende Bleicherde entölen.

500 Gewichtsteile ölhaltige Bleicherde, die zur Entfärbung von Leinöl benutzt wurde, werden in einem geeigneten Rührkessel mit 1500 Gewichtsteilen heißem Wasser verrührt, dem etwa 15 Gewichtsteile Natriumsilikat mit einem Molverhältnis von SiO_2 zu Na_2O wie 0,97 zu 1 zugegeben werden.

Die Mischung wird etwa 30 Minuten lang bei 90° gerührt, wodurch die der Bleicherde anhaftenden Leinölrückstände vollkommen emulgiert und so von der Bleicherde vollkommen losgelöst werden. Anschließend erhitzt man die Mischung etwa 15 Minuten zum Sieden. Hierdurch setzt sich das abgetrennte Öl als fast klare Schicht an der Oberfläche ab und kann in einfacher Weise entfernt werden.

[40]) F. Krczil, Kolloid-Z. 71, 121 (1935).
[41]) DRP. 647930, R. Lüben.
[42]) DRP. 670830, Henkel & Co. G. m. b. H.

Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. Wo. Ostwald in Leipzig. Für die Anzeigen verantwortlich: Rudolf Jänig, Dresden-Bl.
Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig. Buchdruckerei Albert Hille, Dresden-N. — Pl. 4.